ВЫСШЕЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Периоды	Ряды	Группы I	II	III	IV	V
I	1					
II	2	3 $2s^1$ Li 6,94$_1$ литий	4 $2s^2$ Be 9,01218 берилий	5 $2s^2 2p^1$ B 10,81 бор	6 $2s^2 2p^2$ C 12,011 углерод	7 $2s^2 2p^3$ N 14,0067 азот
III	3	11 $3s^1$ Na 22,98977 натрий	12 $3s^2$ Mg 24,305 магний	13 $3s^2 3p^1$ Al 26,98154 алюминий	14 $3s^2 3p^2$ Si 28,08$_6$ кремний	15 $3s^2 3p^3$ P 30,97376 фосфор
IV	4	19 $4s^1$ K 39,09$_8$ калий	20 $4s^2$ Ca 40,08 кальций	21 $3d^1 4s^2$ Sc 44,9559 скандий	22 $3d^2 4s^2$ Ti 47,90 титан	23 $3d^3 4s^2$ V 50,941$_4$ ванадий
	5	29 $(3d^{10}) 4s^1$ Cu 63,54$_6$ медь	30 $3d^{10} 4s^2$ Zn 65,38 цинк	31 $4s^2 4p^1$ Ga 69,72 галлий	32 $4s^2 4p^2$ Ge 72,5$_9$ германий	33 $4s^2 4p^3$ As 74,9216 мышьяк
V	6	37 $5s^1$ Rb 85,467$_8$ рубидий	38 $5s^2$ Sr 87,62 стронций	39 $4d^1 5s^2$ Y 88,9059 иттрий	40 $4d^2 5s^2$ Zr 91,22 цирконий	41 $4d^4 5s^1$ Nb 92,9064 ниобий
	7	47 $4d^{10} 5s^1$ Ag 107,868 серебро	48 $4d^{10} 5s^2$ Cd 112,40 кадмий	49 $5s^2 5p^1$ In 114,82 индий	50 $5s^2 5p^2$ Sn 118,6$_9$ олово	51 $5s^2 5p^3$ Sb 121,7$_5$ сурьма
VI	8	55 $6s^1$ Cs 132,9054 цезий	56 $6s^2$ Ba 137,3$_4$ барий	57 $5d^1 6s^2$ La 138,905$_5$ лантан *58–71	72 $5d^2 6s^2$ Hf 178,4$_9$ гафний	73 $5d^3 6s^2$ Ta ,947$_9$ тантал
	9	79 $(5d^{10}) 6s^1$ Au 196,9665 золото	80 $5d^{10} 6s^2$ Hg 200,5$_9$ ртуть	81 $6s^2 6p^1$ Tl 204,3$_7$ таллий	82 $6s^2 6p^2$ Pb 207,2 свинец	83 $6s^2 6p^3$ Bi 208,9804 висмут
VII	10	87 $7s^1$ Fr [223] франций	88 $7s^2$ Ra 226,0254 радий	89 $6d^1 7s^2$ Ac [227] актиний **90–103	104 $(6d^2 7s^2)$ Ku [261] курчатовий	

* Л А Н Т А

58 $4f^2 6s^2$ Ce церий 140,12	59 $4f^3 6s^2$ Pr празеодим 140,9077	60 $4f^4 6s^2$ Nd неодим 144,2$_4$	61 $4f^5 6s^2$ Pm прометий [145]	62 $4f^6 6s^2$ Sm самарий 150,4	63 $4f^7 6s^2$ Eu европий 151,96	64 $4f^7 5d^1 6s^2$ Gd гадолиний 157,2$_5$

** А К Т И Н

90 $6d^2 7s^2$ Th торий 232,0381	91 $5f^2 6d^1 7s^2$ Pa протактиний 231,0359	92 $5f^3 6d^1 7s^2$ U уран 238,02$_9$	93 $5f^4 6d^1 7s^2$ Np нептуний 237,0482	94 $5f^6 7s^2$ Pu плутоний [244]	95 $5f^7 7s^2$ Am америций [243]	96 $5f^7 6d^1 7s^2$ Cm кюрий [247]

ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В

VI	VII	VIII			
	1 $1s^1$ H 1,0079 ВОДОРОД				2 $1s^2$ He 4,00260 ГЕЛИЙ
8 $2s^22p^4$ O 15,999$_4$ КИСЛОРОД	9 $2s^22p^5$ F 18,99840 ФТОР				10 $2s^22p^6$ Ne 20,17$_9$ НЕОН
16 $3s^23p^4$ S 32,06 СЕРА	17 $3s^23p^5$ Cl 35,453 ХЛОР				18 $3s^23p^6$ Ar 39,94$_8$ АРГОН
24 $3d^54s^1$ Cr 51,996 ХРОМ	25 $3d^54s^2$ Mn 54,9380 МАРГАНЕЦ	26 $3d^64s^2$ Fe 55,84$_7$ ЖЕЛЕЗО	27 $3d^74s^2$ Co 58,9332 КОБАЛЬТ	28 $3d^84s^2$ Ni 58,70 НИКЕЛЬ	
34 $4s^24p^4$ Se 78,9$_6$ СЕЛЕН	35 $4s^24p^5$ Br 79,904 БРОМ				36 $4s^24p^6$ Kr 83,80 КРИПТОН
42 $4d^55s^1$ Mo 95,9$_4$ МОЛИБДЕН	43 $4d^55s^2$ Tc 97,9062 ТЕХНЕЦИЙ	44 $4d^75s^1$ Ru 101,0$_7$ РУТЕНИЙ	45 $4d^85s^1$ Rh 102,9055 РОДИЙ	46 $4d^{10}$ Pd 106,4 ПАЛЛАДИЙ	
52 $5s^25p^4$ Te 127,6$_0$ ТЕЛЛУР	53 $5s^25p^5$ I 126,9045 ИОД				54 $5s^25p^6$ Xe 131,30 КСЕНОН
74 $5d^46s^2$ W 183,8$_5$ ВОЛЬФРАМ	75 $5d^56s^2$ Re 186,207 РЕНИЙ	76 $5d^66s^2$ Os 190,2 ОСМИЙ	77 $5d^76s^2$ Ir 192,2$_2$ ИРИДИЙ	78 $5d^96s^1$ Pt 195,0$_9$ ПЛАТИНА	
84 $6s^26p^4$ Po [209] ПОЛОНИЙ	85 $6s^26p^5$ At [210] АСТАТ				86 $6p^26p^6$ Rn [222] РАДОН

Н О И Д Ы

65 $4f^96s^2$ Tb ТЕРБИЙ 158,9254	66 $4f^{10}6s^2$ Dy ДИСПРОЗИЙ 162,5$_0$	67 $4f^{11}6s^2$ Ho ГОЛЬМИЙ 164,9304	68 $4f^{12}6s^2$ Er ЭРБИЙ 167,2$_6$	69 $4f^{13}6s^2$ Tm ТУЛИЙ 168,9342	70 $(4f^{14})6s^2$ Yb ИТТЕРБИЙ 173,04	71 $5d^16s^2$ Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,97

О И Д Ы

97 $(5f^86d^17s^2)$ Bk БЕРКЛИЙ [247]	98 $(5f^96d^17s^2)$ Cf КАЛИФОРНИЙ [251]	99 $(5f^{11}7s^2)$ Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [254]	100 $(5f^{12}7s^2)$ Fm ФЕРМИЙ [257]	101 $(5f^{13}7s^2)$ Md МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	102 $(5f^{14}7s^2)$ (No) (НОБЕЛИЙ) [255]	103 $(5f^{14}6d^17s^2)$ Lr ЛОУРЕНСИЙ [256]

Евдокимова БУ

Закирова Х-413

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

под редакцией
проф. И. П. МУХЛЕНОВА

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений

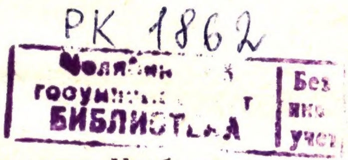


МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1983

ББК 35
О-72
УДК 66(075.8)

Авторы:
И. П. Мухленов, А. Е. Горштейн, Е. С. Тумаркина, В. Д. Тамбовцева

Рецензент:
проф. В. С. Сафронов (Куйбышевский политехнический институт)



Основы химической технологии: Учебник для студен-
О-72 тов вузов / Мухленов И. П., Горштейн А. Е., Тумаркина Е. С., Тамбовцева В. Д. Под ред. Мухленова И. П. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. школа, 1983. — 335 с., ил.

В пер.: 90 к.

В учебнике рассмотрены основные закономерности химической технологии в свете новейших представлений о роли и значении химической промышленности в современном обществе. Наряду с описанием традиционных разделов (сырье и вода химической промышленности, основы химико-технологических процессов; каталитические процессы и реакторы, принцип работы и моделирования химических реакторов) в книге впервые рассмотрены важнейшие экологические и энергетические проблемы химической технологии. Второе издание вышло в 1975 г.

Для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений.

О $\frac{2801000000-039}{001(01)-83}$ 141—83

ББК 35
6П7

ПРЕДИСЛОВИЕ

Темпы развития химической промышленности значительно опережают средние темпы развития других отраслей. Современные химические предприятия представляют собой в большинстве случаев сложные комбинаты разнообразных химических производств, которые объединяются на основе комплексного использования сырья или получения различных полупродуктов, необходимых для выпуска товарного продукта.

Помимо химических заводов и комбинатов многие смежные отрасли промышленности включают производства, основанные на химико-технологических процессах. Целый ряд производств металлургической, целлюлозно-бумажной, текстильной, пищевой, холодильной, фармацевтической, фото- и кинопромышленности являются чисто химическими.

Современная химическая и смежные отрасли промышленности выпускают тысячи продуктов, описание производств которых невозможно в пределах одного курса. Инженерам, подготавливаемым химическими и химико-технологическими факультетами нехимических вузов, не нужно изучать большое число химических производств, им необходимо знание только общих закономерностей химической технологии, наиболее типичных химико-технологических процессов и соответствующих им реакционных аппаратов. Применение общих закономерностей к конкретным химическим процессам можно изучить на некоторых основных производствах, которые имеют большое народнохозяйственное значение и наиболее соответствуют профилю химических факультетов нехимических вузов.

В первой части рассмотрены значение химической промышленности, основные направления в развитии химической техники, сырьевые проблемы и подготовка воды в промышленности, основные закономерности химической технологии и их применение к гомогенным, гетерогенным, высокотемпературным и каталитическим химико-технологическим процессам. Здесь же приведена классификация химических реакторов, основные сведения о принципах их моделирования и оптимальные технологические параметры работы.

В последние годы приобрели исключительное значение глобальные проблемы энергетики и защиты окружающей среды. Обе проблемы теснейшим образом связаны с химической технологией, ибо требуют коренной перестройки многих химических производств на основе комплексного использования сырья, создания безотходных производств, использования теплоты химических реакций, т. е. превращения технологии в энерготехнологию и т. п. Поэтому в первой части книги сформулированы основные принципы, существующие

сегодня для решения этих проблем, а подробное их рассмотрение дано во II части книги. При этом описаны производства, имеющие наибольшее значение для специалистов соответствующих отраслей промышленности. На примерах отдельных производств студент изучает конкретное применение общих закономерностей и методов, рассмотренных в общей части.

Авторы приносят глубокую благодарность за ценные советы и замечания зав. кафедрой общей химической технологии Куйбышевского политехнического института проф. В. С. Сафронову, а также коллективу преподавателей курса общей химической технологии Ленинградского технологического института им. Ленсовета и будут признательны за все отзывы, предложения и замечания, которые поступят от читателей книги.

Авторы

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Технология — наука о способах и процессах производства промышленных продуктов из природного сырья.

Способ производства* — это совокупность всех операций, которые проходит сырье до получения из него продукта. Способ производства слагается из последовательных операций, протекающих в соответствующих машинах и аппаратах. Совокупность операций представляет собой химико-технологическую систему (ХТС). Описание ХТС называют технологической схемой. Операция происходит в одном или нескольких аппаратах (машинах); она представляет собой сочетание различных технологических процессов. В химических аппаратах-реакторах, как правило, одновременно протекают гидравлические, тепловые, диффузионные и чисто химические (реакционные) процессы.

Технология делится на механическую и химическую. В механической технологии рассматривают процессы, в которых изменяются форма или внешний вид и физические свойства материала, а в химической — процессы коренного преобразования состава, свойств и внутреннего строения вещества. Это деление в значительной степени условно, так как при изменении вида материала часто меняются его состав и химические свойства. Так, например, литейное производство относится к механической технологии, но при литье металлов происходят и химические реакции. Химические процессы в свою очередь во всех производствах сопровождаются механическими.

Исторически химическая технология условно подразделяется на технологию неорганических и органических веществ, хотя оба раздела технологии объединяются общими принципами и закономерностями.

---

* Технологический термин «способ производства», естественно, отличается от общественного экономического понятия о способе производства как единстве производительных сил и производственных отношений.

ГЛАВА I

ЗНАЧЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В СССР

1. Значение химической промышленности для технического прогресса и удовлетворения потребностей населения

Химическая промышленность обеспечивает народное хозяйство огромным количеством всевозможных продуктов, без которых была бы невозможна жизнь современного общества.

В результате химической переработки ископаемого топлива (каменного угля, нефти, сланца и торфа) народное хозяйство получает такие важнейшие продукты, как кокс, моторные топлива, смазочные масла, горючие газы и большое количество органических веществ. Химия и химическая промышленность дают стране аммиак, азотную, серную и фосфорную кислоты, из которых получают минеральные удобрения. Из широко распространенной в природе поваренной соли получают едкий натр, хлор, соляную кислоту, соду, которые в свою очередь применяются в производстве алюминия, стекла, бумаги, мыла, хлопчатобумажных и шерстяных тканей, пластических масс, искусственного волокна и т. п. Пластические массы, активированный уголь, бездымный порох, уксусную кислоту, этиловый и метиловый спирты, ацетон, канифоль, соединения ароматического ряда получают при химической переработке древесины.

Современная металлургическая промышленность и машиностроение, космонавтика, авиационный и автомобильный транспорт, производство строительных материалов и большинства товаров народного потребления получили мощное развитие благодаря химии.

Одним из основных путей технического прогресса является химизация народного хозяйства. Химизацией называется внедрение химических методов, процессов и материалов в народное хозяйство. Это позволяет вести производство более рационально, комплексно использовать сырье, работать без отходов.

Продовольственная программа СССР предусматривает всестороннюю химизацию сельского хозяйства. Без современных высокоэффективных и высококачественных минеральных удобрений, ядохимикатов (средств борьбы с вредителями и сорняками), консервантов и искусственных кормов интенсивное сельское производство невозможно.

В целях охраны биосферы широко применяются химические способы очистки газов и сточных вод различных предприятий (например, энергетических, целлюлозно-бумажных, металлургических).

В быту и коммунальном хозяйстве используются многие продукты химической промышленности.

2. Развитие химической промышленности в СССР

Партия и правительство Советского Союза придают большое значение развитию химической промышленности, что нашло отражение в решениях XXI—XXVI съездов КПСС и пленумов ЦК КПСС, а также в постановлениях Советского правительства, направленных на дальнейшую химизацию страны.

Мощная химическая промышленность СССР, занимающая по объему продукции второе место после США, была создана в основном за годы Советской власти. В 1913 г. царская Россия производила серной кислоты в 14 раз меньше, чем США, а производство суперфосфата составляло всего 2% от производства США. Большая часть сырья завозилась из-за границы, значительное количество химических продуктов импортировалось, так как многие отрасли химической промышленности в России совершенно отсутствовали несмотря на то, что выдающиеся русские ученые: М. В. Ломоносов, Г. И. Гесс, В. Ф. Алексеев, Н. Н. Зинин, Н. Н. Бекетов, А. М. Бутлеров, Д. И. Менделеев, В. В. Марковников, М. Г. Кучеров, Д. П. Коновалов и др. — выполнили исключительные по важности исследования в области химии и химической технологии, исследования, которые во всем мире используются и до сих пор.

За время гражданской войны и иностранной интервенции многие химические предприятия были разрушены. Однако уже к 1925 г. был достигнут довоенный уровень (1913) химической промышленности, а в последующие три года общий выпуск товаров химической промышленности увеличился более чем в 1,5 раза.

В годы первых пятилеток появились новые отрасли химической промышленности. Настоящим триумфом советской химии был пуск в 1932 г. первого в мире завода синтетического каучука. Быстро стала развиваться промышленность органического синтеза, пластических масс, искусственного волокна, сложнейших фармацевтических препаратов. Были построены заводы связанного азота, заново созданы отечественные нефтеперерабатывающие, лесохимические и гидролизные предприятия. В последующие годы сильно развилась биохимическая промышленность.

В области химии и химической технологии всемирное признание получили труды советских ученых: М. А. Ильинского, И. А. Каблукова, А. Е. Фаворского, Н. С. Курнакова, Н. Д. Зелинского, П. П. Федотьева, Л. А. Чугаева, С. В. Лебедева, А. Е. Порай-Кошица, А. Е. Арбузова, А. А. Гринберга и др.

Восстановленные после второй мировой войны химические предприятия уже в первом послевоенном пятилетии (1945—1950) достигли уровня предвоенного 1940 г.

Всестороннее развитие химической промышленности продолжается и в настоящее время.

Для решения поставленных задач необходимо всемерно расширять и углублять постановку научно-исследовательских и опытных работ в области химии и химической технологии, аппарато- и приборостроения, совершенствовать химическую технику.

3. Основные направления развития химической техники

Совершенствование химической техники направлено на повышение производительности труда, улучшение качества готовой продукции и снижение ее себестоимости. Главные взаимосвязанные направления в развитии химической техники: 1) увеличение масштабов аппаратов; 2) интенсификация работы аппаратов; 3) механизация трудоемких процессов; 4) автоматизация и дистанционное управление процессами; 5) замена периодических процессов непрерывными; 6) использование теплоты реакции; 7) создание безотходных производств.

Увеличение масштабов аппаратов приводит к соответствующему повышению его производительности и улучшению условий работы, как правило, без возрастания штата рабочих, обслуживающих данный аппарат. Производительность П измеряется количеством выработанного продукта или переработанного сырья G за единицу времени τ:

$$П = G/\tau. \qquad (I.1)$$

Увеличение размеров и производительности аппаратов снижает капиталовложения при строительстве заводов, облегчает возможность автоматизации производства. Исходя из экономической эффективности непрерывно увеличивают мощность вновь устанавливаемых машин и аппаратов. Например, мощность основных реакторов сернокислотного и аммиачного производства возросла за последние двадцать лет в 30 раз.

Интенсификация работы аппаратов — повышение их производительности без увеличения размеров за счет улучшения режима работы. Интенсивностью работы аппарата I называют его производительность П, отнесенную к объему аппарата v или к площади его сечения S:

$$I = П/v = G/(\tau v), \text{ или } I = G/(\tau S). \qquad (I.2)$$

Интенсификация достигается двумя путями: 1) улучшением конструкции аппаратов; 2) совершенствованием технологических процессов в аппаратах данного вида. Эти два пути тесно связаны между собой. С улучшением конструкции аппарата интенсивность химического процесса повышается. Увеличению интенсивности способствует повышение температуры, давления и концентрации реагирующих масс, усиление перемешивания компонентов, увеличение поверхности соприкосновения между взаимодействующими веществами, применение катализаторов, а также механизация и автоматизация процессов.

Механизация—замена физического труда человека машинным. Механизация закономерно повышает производительность труда за счет интенсификации работы аппаратуры и сокращения штата обслуживающего персонала. В большинстве химических производств основные операции уже механизированы. Однако загрузка сырья, выгрузка и транспортировка материалов еще не всегда выполняются

машинами; именно механизация этих стадий производства и представляет главную проблему настоящего времени.

Автоматизация — применение приборов, позволяющих осуществлять производственный процесс без непосредственного участия человека, а лишь под его контролем. Автоматизация — высшая степень механизации, позволяющая резко увеличить производительность труда и улучшить качество продукции.

Для комплексной автоматизации производства могут применяться самые разнообразные устройства. В особо сложных производствах применяются электронно-вычислительные машины. Они получают информацию о ходе процесса от различных приборов-измерителей, вычисляют оптимальные условия процесса по заданной программе и посылают команду приборам-исполнителям. Наиболее эффективно в химической промышленности применение автоматизированных систем управления технологическим процессом целых производств (АСУ ТП).

Однако в некоторых случаях еще трудно или нерационально применять полную автоматизацию. Тогда используют дистанционное управление. Дистанционное управление — это неполная автоматизация, при которой регулирование режима процесса осуществляется человеком на расстоянии (например, с пульта управления).

Замена периодических процессов непрерывными — характерное для химической промышленности направление технического прогресса, тесно связанное с интенсификацией процессов, улучшением качества продукции и условий труда. Переход к непрерывным процессам, так же как применение конвейеров в механической технологии, повышает производительность труда.

Периодическим называется процесс, в котором порция сырья загружается в аппарат, проходит в нем ряд стадий обработки и затем из аппарата выгружаются все образовавшиеся вещества. Таким образом, от загрузки сырья до выгрузки продукта проходит определенное время, в течение которого аппарат работает. В период же загрузки и выгрузки аппарат простаивает. Механизация этих операций затруднена, так как требует периодически действующих механизмов. Еще труднее автоматизировать периодические процессы, так как показатели режима, по которым производится автоматизация (температура, давление, концентрация веществ), меняются в течение всего периода реакции. Периодические процессы сложны в обслуживании. Продолжительность цикла периодического производственного процесса всегда больше, чем непрерывного; энергетические затраты выше. Все эти причины и побуждают заменять периодические процессы непрерывными.

Непрерывными называются процессы, в которых поступление сырья и выпуск продукции происходят непрерывно (или систематическими порциями) в течение длительного времени. При этом нет простоев оборудования, производительность аппаратов выше. Во всех точках аппарата соблюдаются постоянные температуры, концентрация веществ, давление и т. п., поэтому легко вести наблюдение за

работой аппарата, механизировать загрузку сырья и выгрузку продукта, автоматизировать процесс. При этом, как правило, улучшается и качество продукции. Большинство химических производств уже работают непрерывно, оставшиеся периодические процессы постепенно заменяются непрерывными.

Однако в настоящее время еще нельзя сразу все производства перевести на непрерывные; в одних случаях это ухудшает качество продукции, в других — еще не найдены средства рациональной автоматизации и механизации процессов, особенно на маломощных и малогабаритных установках.

Использование теплоты реакций — важное направление химической техники. В настоящее время химические реакторы в большинстве крупнотоннажных производств сочетаются с теплообменными элементами, которые служат для нагрева исходных веществ до температуры реакции с одновременным охлаждением продуктов превращения или же для получения товарного водяного пара в котлах-утилизаторах за счет теплоты сильно экзотермических процессов. При этом теплообменники нередко имеют более сложное устройство, чем собственно химические реакторы, и образуют вместе с реакторами энергохимический агрегат. Соответственно происходит превращение химической технологии в энерготехнологию. Это тем более важно, что в настоящее время все острее и острее встает проблема обеспечения человечества дешевой, доступной и эффективно используемой энергией, поскольку традиционные ее источники (нефть, природный газ, уголь, древесина, торф и т. п.) интенсивно вырабатываются и запасы этих источников уменьшаются гораздо быстрее, чем происходит естественное их восполнение.

Создание безотходных производств решает комплексно экологическую проблему и снижение себестоимости продукции благодаря полному использованию всех компонентов сырья (см. гл. II). Одним из наиболее рациональных путей организации производств, приближающихся к безотходным, служит циркуляция реакционной смеси и теплоносителей (воды, воздуха) в отдельных процессах и реакторах, а в особенности создание циркуляционных химико-технологических систем (ХТС) целого производства. Этой же цели служит кооперация чисто химических производств с другими (например, металлургическими), позволяющая перерабатывать неиспользуемые ранее компоненты сырья в продукты, ценные для народного хозяйства. К безотходной технологии можно приближаться, вводя в технологические схемы специальные аппараты для очистки отходящих газов и сточных вод. Этот путь пока наиболее распространен, но он, частично решая проблему защиты окружающей среды, в большинстве производств приводит к повышению себестоимости целевого продукта.

Оценивая каждое из указанных направлений в развитии химической техники, необходимо отметить, что во многих случаях следует комплексно использовать их, дополняя совершенствованием организации и управления производством, расширением и углублением научных исследований в области химической технологии, а также

улучшением проектной деятельности соответствующих организаций.

Новым мощным средством повышения эффективности ряда производств следует считать внедрение атомной техники, плазменной и лазерной технологии, использование фотохимических, радиационно-химических и биохимических процессов.

Применение атомной энергии позволит получить недостижимые ранее температуры в сотни тысяч градусов и прежде всего низкотемпературную плазму (1000—10 000 К).

Использование плазмохимических процессов дает возможность осуществить эндотермические превращения, равновесие которых сильно смещено в сторону заданных целевых продуктов лишь при очень высокой температуре (10^3—10^4 К). К таким процессам относятся: прямой синтез NO; получение ацетилена из метана и бензина; прямой синтез дициана; получение цианистого водорода из азота и углеводородов; синтезы разнообразных соединений фтора и т. п.

Лазерная техника позволит синтезировать твердые тела с тонко направленной кристаллической структурой и заданными свойствами, в том числе катализаторы, полупроводники, молекулярные сита, адсорбенты и т. п.

Фотохимические реакции, вызываемые или ускоряемые действием световой энергии, происходят как в природе, так и в промышленности. Хлорирование и бромирование углеводородов, синтез полистирола, сульфохлорирование парафинов, а также фотосинтез с помощью хлорофилла относятся к разряду таких процессов.

Радиационно-химические реакции, происходящие при воздействии ионизирующих излучений высокой энергии, позволят проводить синтез органических соединений, осуществляемых пока только в природе (различные белковые препараты, ферментативные вещества и др.), или существенно улучшить структуру промышленных материалов (например, шин, пластических масс, биополимерных структур и т. п.).

Особое место занимает биохимическая технология, поскольку живая клетка обладает высокоактивными, тонкоселективными биологическими катализаторами, по своей эффективности при низких (нормальных природных) температурах, несравненно превышающими катализаторы, используемые в химических производствах. Биологическими катализаторами являются синтезируемые в организмах ферменты (или энзимы) и гормоны, а также поступающие в клетки извне витамины.

В настоящее время из биологических процессов промышленность использует в производстве лишь различные формы брожения с получением спиртов, ацетона, органических кислот, биологический синтез белковых кормовых дрожжей, биологическую очистку сточных вод, бактериальное кучное выщелачивание забалансовых руд ряда цветных металлов и т. п. Все эти процессы идут с участием различных микроорганизмов и, как правило, с низкой скоростью и потому не являются в достаточной степени эффективными. Однако умелое про-

изводственное применение катализа, осуществляемого в живой природе, позволило бы перестроить по-новому целые отрасли химической промышленности и расширить пищевые ресурсы. В перспективе использования биохимических процессов находятся проблемы фиксации атмосферного азота, синтеза белков и жиров, использование диоксида углерода для органического синтеза. Рациональное осуществление этих процессов позволило бы решить важнейшую проблему жизнеобеспечения человечества путем получения высококалорийных продуктов питания, создания кормовой базы на промышленной основе, получения соответствующих высокоэффективных лекарственных препаратов и средств борьбы с вредителями сельского хозяйства.

4. Проблема жизнеобеспечения и химическая промышленность

Бурное развитие промышленного производства и рост народонаселения в значительной степени меняют характер взаимодействия человека с окружающей средой. В основе жизни лежит круговорот элементов, который для человека выражается в обмене веществ с природой. Земля, вода, воздух загрязняются промышленными и бытовыми отходами, сокращаются леса и запасы пригодных для сельского хозяйства земель, исчезают многие виды животных и растений. Под воздействием человека среда изменяется настолько быстро, что веками складывавшиеся в природе равновесия не успевают восстанавливаться, и она неконтролируемо начинает откликаться на эти воздействия. В результате всего этого серьезно ужесточаются условия жизни людей. Жизнеобеспечение человечества, т. е. удовлетворение запросов населения в пище, пресной воде, достаточно чистом для дыхания воздухе и в различных видах энергии, все в большей степени решается методами химической технологии. Обеспечение населения пищевыми продуктами осуществляется по двум основным направлениям: применением продуктов химической промышленности для увеличения продуктивности сельского хозяйства и производством искусственной и синтетической пищи.

Решениями майского Пленума ЦК КПСС 1982 г. предусмотрено развитие материально-технической базы агропромышленного комплекса, включая химизацию его.

Увеличение продуктивности сельскохозяйственного производства становится возможным при соответствующем развитии промышленности высокоэффективных минеральных удобрений, средств борьбы с вредителями сельского хозяйства и создании производства стимуляторов роста растений.

Минеральные удобрения должны содержать максимальное количество питательного вещества, т. е. быть по возможности безбалластными; иметь широкий спектр действия, т. е. содержать важнейшие питательные вещества, в том числе и микроэлементы; иметь хорошую структуру, что облегчает их хранение и использование; должны легко усваиваться растениями; должны улучшать структуру почв, в которую они вносятся.

Средства защиты растений — пестициды — должны обладать высокой избирательностью действия; достаточно быстро разрушаться; быть неядовитыми для всех животных и птиц. Пестицидные препараты обычно выпускаются в виде порошков (дусты); в гранулированном виде; как смачивающиеся порошки (при смачивании водой они способны давать устойчивые суспензии); в виде эмульсий, аэрозолей или растворов. Как правило, все пестициды — органические соединения, и успехи в их синтезе и производстве целиком определяются развитием органической химии и промышленностью органического синтеза.

Регуляторы роста растений — физиологически активные по отношению к растениям вещества, которые способны вызывать те или иные изменения в росте и развитии растений. Некоторые гербициды — средства борьбы с сорняками, будучи взятыми в незначительном количестве, способны ускорять рост растений. Наиболее активные стимуляторы роста растений — гиббереллины — выделяются микробиологическим путем из продуктов жизнедеятельности некоторых грибов и высших растений. Другие регуляторы — десиканты и дефолианты, используемые, соответственно, для обезвоживания (подсушивания) растений и удаления листьев перед уборкой урожая, — представляют собой органические соединения типа динитроалкилфенолов, цианамида кальция, а также растворимые хлораты.

Стимуляторы роста животных — это, как правило, вещества, которые подавляют развитие инфекционных заболеваний у животных. Так, введение в корм хлортетрациклина (несколько граммов на 1 кг корма) примерно на 20% повышает вес молодняка. Одновременно улучшается усвоение кормов, что позволяет снизить рацион животных. В настоящее время химическая промышленность приступает к освоению новых биостимуляторов, повышающих плодовитость домашних животных, рыб, насекомых (например, тутового шелкопряда).

Получение искусственной пищи представляет собой важное направление развития химической технологии.

По утверждению демографов основной прирост населения будет происходить за счет Азии, Африки, Центральной и Южной Америки. Три четверти населения этих континентов уже сегодня получает лишь 60% необходимых белков. Нехватка продовольствия, по-видимому, будет одним из самых серьезных испытаний, которые выпадут на долю человечества на пороге третьего тысячелетия. Наряду с социальным переустройством мира, лишь химическая промышленность способна увеличить производство зерна, мяса и других видов белков.

Однако ограниченность площади земель, пригодных для сельского хозяйства, и небеспредельность интенсификации сельскохозяйственного производства придают проблеме получения искусственной пищи все большее значение. В первую очередь это касается синтеза различных белковых материалов. В настоящее время в промышленных масштабах народного хозяйства синтез осуществляется в основном микробиологическим путем.

Микробиологическим называется синтез, осуществляемый ферментными системами микроорганизмов. Уже сейчас началось про-

мышленное освоение микробиологического синтеза белков из легких масел, нормальных парафинов, метанола, этанола, уксусной кислоты и других органических соединений, получаемых преимущественно из нефти. Используя для микробиологического синтеза всего 4% нынешней мировой добычи нефти, можно обеспечить белковый рацион 4 млрд. человек, т. е. почти все население земного шара.

С помощью некоторых бактерий, усваивающих водород, удается вовлечь в реакцию кислород и атмосферный диоксид углерода, при этом получаются вода и формальдегид. Помимо того, что эти бактерии синтезируют очень нужный химической промышленности формальдегид и очищают воздух от диоксида углерода, они сами наполовину состоят из полноценного белка и могут быть использованы в кормовых целях. Микробиологические процессы широко применяются в гидролизной промышленности при сбраживании сахаристых веществ в получении спиртов, виноделии, изготовлении кормовых дрожжей, в сыроварении, при обработке кож и т. п.

В индустриально развитых странах развивается химическая промышленность основного органического синтеза на базе растительного сырья, так называемая сахарохимия. Ее достоинством является гораздо бóльшая доступность и ежегодная возобновляемость сырья. Кроме того, в задачу химической промышленности входит извлечение белков и углеводов из травы, древесных и сельскохозяйственных отходов, изготовление искусственной пищи из водорослей (таких, как хлорелла), синтез пищевых масел, сахаров, жиров. В значительной степени эти процессы уже осуществляются в широком промышленном масштабе. Однако основная задача — это синтез белковых препаратов.

Белки представляют собой нерегулярные линейные полимеры, которые построены из остатков аминокислот, соединенных пептидной связью (—CO—NH—). Роль белков в жизни исключительно высока. Они составляют основу мускульных и нервных тканей человека и животных. В клетках все химические процессы осуществляются с участием биологических катализаторов — белков-ферментов. Пищевая ценность белков зависит от их аминокислотного состава, поскольку аминокислоты не синтезируются в организме.

В настоящее время с помощью тонкого органического синтеза удается получать целый ряд аминокислот, набор которых в определенных пропорциях в некоторой степени заменяет собственно белковые препараты. Добавка аминокислот в пищу человека повышает усвояемость растительных белков.

Химический синтез полипептидов сопряжен с большими трудностями, поскольку благодаря строению аминокислот они могут соединяться между собой в любой последовательности, образуя смесь пептидов, а не цепь полипептида, т. е. белок. Пока еще только в лабораторных условиях удалось осуществить синтез нонапептида, брадикинина, инсулина. Синтезирован также полипептид, содержащий 124 аминокислотных остатка.

Синтезируемые органические пищевые вещества нуждаются в специальном разделении фракций и очистке. Лучше всего этот про-

цесс осуществляют живые организмы, из которых получают специальные полупроницаемые пленки — мембраны. Процесс разделения на них протекает при низких затратах энергии. Поэтому сейчас разрабатываются синтетические и полусинтетические мембраны, которые будут применять не только для очистки искусственных пищевых веществ, но и для разделения воздуха, сепарации молока, обессоливания воды и др.

Получение лекарственных препаратов также является важной задачей жизнеобеспечения и в значительной степени определяется успехами органической химии и технологии органического синтеза. Химическая (фармацевтическая) промышленность выпускает огромные количества самых разнообразных лекарственных препаратов — алкалоидов, гликозидов, противоопухолевых средств, витаминов, гормонов, антисептиков, антибиотиков и т. п.

Охрана биосферы. *Биосферой* называют оболочку Земли, структура и энергетика которой обусловлены прошлой или современной деятельностью живых организмов. Охрана воздушного и водного бассейнов, защита пахотных земель, сохранение и воспроизводство флоры и фауны — вот основной круг вопросов, составляющих главную задачу, выполнение которой сохранит биосферу от диспропорций (коренной перестройки), связанных с жизнедеятельностью человека. Для решения этой глобальной задачи необходим научный подход к установлению связей между живой и неживой природой, к постижению закономерностей изменения круговорота веществ в природе в результате индустриального функционирования человеческого общества, к исследованию межвидовых и внутривидовых связей в животном и растительном мире и т. п. Решением этих вопросов занимается наука экология, которая также указывает пути защиты атмосферы, мирового океана и земных недр. Общим направлением защиты биосферы является создание безотходной технологии замкнутых (циркуляционных) систем производства.

Защита атмосферы имеет важное значение по многим аспектам. Основная масса озона преобладает в стратосфере, где он образуется за счет энергии «жестких» ультрафиолетовых излучений с короткой длиной волны и выполняет роль защитной мантии. Более длинноволновой ультрафиолет вызывает, наоборот, распад озона. На поддержание подвижного равновесия кислород $\rightleftarrows$ озон и затрачивается энергия коротковолновой части солнечного спектра, предохраняя все живое на земле от ее разрушительного действия.

Распад защитного слоя озона происходит под действием галогенметанов: $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CCl_4, оксидов азота. Все эти вещества попадают в атмосферу в результате производства фреонов — хладоагентов, четыреххлористого углерода — сырья промышленности искусственных волокон, азотной и серной кислот, применения азотсодержащих солей и т. п. Проникающее солнечное излучение приводит к синтезу над земной поверхностью и Мировым океаном различных вредных соединений, например синглетного кислорода, вызывающего рак кожи. Сильнейшим канцерогенным веществом является бенз[а]пирен (БаП), а также другие полиядерные ароматические уг-

леводороды, образующиеся при неполном сгорании различных органических субстратов. Выброс БаП в атмосферу резко возрос в связи с распространением двигателей внутреннего сгорания и интенсивным потреблением горючих ископаемых в промышленности и энергетике.

В результате сгорания моторных топлив в атмосферу поступают также соединения свинца, которые кумулируются в растениях и затем попадают с пищей в человека и животных. Выброс аэрозолей горнообогатительных предприятий, содержащих вредные металлы — мышьяк, свинец, ртуть, марганец и др., — приводит к отравлению грунтовых вод. Огромные количества отходящих газов энергетических, металлургических и сернокислотных предприятий, содержащих диоксид серы, приводят не только к коррозии металлических конструкций и сооружений, но и к заболеваниям людей, гибели животных и зеленых насаждений.

Последствия от всевозрастающих объемов диоксида углерода, выбрасываемого в атмосферу за счет работы, в основном, энергетических установок и двигателей внутреннего сгорания, при одновременном уменьшении зеленой биомассы, утилизирующей CO_2, пока еще однозначно не оценены учеными. Все это вне всякого сомнения приводит к нарушению углекислотно-кислородного баланса в атмосфере.

Поэтому основное направление защиты атмосферы должно включать следующие мероприятия: достаточное обезвреживание отходящих газов металлургических, энергетических, химических, нефтехимических и других производств; создание принципиально новых технологических процессов, например основанных на радиоактивных превращениях; переход на применение других (вместо нефти, газа, угля, торфа) энергоносителей, например водорода, метанола; переход от двигателей внутреннего сгорания к системам с автономными электрическими двигателями.

Защита Мирового океана — важнейшая экологическая задача. Мировой океан представляет собой большой бессточный пруд, скорость загрязнения которого стремительно возрастает. Мировой океан играет первостепенную роль во всеобщем круговороте элементов — углерода, азота, кислорода, серы, фосфора и др., — который, как уже отмечалось, и составляет основу жизни на Земле.

Центральным звеном в круговороте углерода следует считать автоматическое поддержание концентрации CO_2 в атмосфере на определенном уровне за счет буферной системы: $CaCO_3 — Ca(HCO_3)_2 — CO_2$. Диоксид углерода извлекается из атмосферы в результате фотосинтеза, который за счет водорослей, водных растений и фитопланктона в 8 раз производительнее, чем фотосинтез с участием всей наземной растительности. Таким образом, отравление Мирового океана приводит к снижению кислорода в атмосфере.

Большие скопления азотсодержащих отбросов в реках и городской канализации приводят к чрезмерному накоплению нитратов. Это вызывает быстрое зарастание водоемов растительностью, что также уменьшает содержание кислорода в воде и приводит к гибели живых

существ водоемов. Важное значение Мировой океан имеет и для круговорота фосфора, вымываемого из почв грунтовыми водами и возвращаемого в почвы за счет останков морских животных и птиц. Особую опасность представляет загрязнение океана такими металлами, как ртуть, свинец, кадмий, медь, цинк и хром. Ртуть в воде превращается в исключительно прочное соединение — диметилртуть; в этой форме она накапливается в морских организмах, а затем попадает в человека. Значительные количества ртути выбрасывают целлюлозно-бумажные производства, использующие соединения ртути в качестве антисептиков; электролитические предприятия, производящие хлор и щелочи в электролизерах с жидким ртутным катодом; заводы, использующие ртутные катализаторы, и др.

Свинец в океан попадает за счет вымывания его соединений грунтовыми водами, а также с дождевой водой из атмосферы, куда он попадает с выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания (тетраэтилсвинец — антидетонатор, повышающий октановое число моторных топлив), а также за счет сжигания каменного угля. Соединения меди, цинка, кадмия, хрома попадают в Мировой океан со сточными водами соответствующих металлургических предприятий, а также химических производств, выпускающих или использующих соли указанных металлов.

Органические хлорпройзводные (пестициды или другие соединения) обладают устойчивой токсичностью. Как установлено, половина всего произведенного к настоящему времени количества, например, ДДТ сосредоточено в Мировом океане. Этот препарат способен накапливаться в печени многих морских обитателей и сохраняться там без разрушения.

Целлюлозно-бумажные производства, предприятия тонкого органического синтеза, фармацевтические заводы, обогатительные фабрики и другие сбрасывают в Мировой океан значительные количества фенолов, эфиров фталевой кислоты, талловые масла, дибутил- и диоктилфталаты и т. п. Все эти вещества в той или иной степени обнаруживаются в растениях, молоке, жирах и даже в крови человека. Поэтому борьба за обезвреживание всех сточных вод и выбросов в атмосферу представляет собой важнейшую межгосударственную задачу. (Очистка сточных вод описана в гл. VII.)

Наиболее эффективным средством защиты Мирового океана является создание производств с замкнутым (бессточным) водооборотом.

З а щ и т а п о ч в ы и з е м н ы х н е д р в общем плане защиты биосферы имеет практически такое же значение, как и защита воздушного и водного бассейнов. Твердые отходы производства — различного рода шлаки, шламы, пески, огарки, пустые породы и т. п., а также стоки и выбросы в атмосферу в большей или меньшей степени попадают в почву, частично вымываются из нее грунтовыми водами и дождевой влагой, и в конечном итоге, попадают в Мировой океан. Если принять во внимание к тому же отравление гумусового слоя почвы различными соединениями, губительно сказывающимися на растительном и животном мире, становится понятной опасность этих явлений.

Рост народонаселения приводит к возрастающему объему построек жилья и бытовых зданий, железнодорожных веток, автомагистралей, аэродромов, промышленных предприятий. Рост промышленного производства требует добычи все большего количества полезных ископаемых. В результате все большее количество пахотных земель оказывается занятыми зданиями различного назначения, дорогами, отвалами пустой породы, свалками бытового мусора и т. п.

Защита земных недр должна базироваться в первую очередь на создании иных способов добычи сырья и методов их переработки. Так, добыча руд цветных и черных металлов, некоторых солей методом подземного выщелачивания или серы в расплавленном виде избавит от необходимости строительства шахт или удаления вскрыши, устранит операцию обогащения твердого сырья. Правда, во многих случаях потребуется коренная перестройка процессов переработки таким образом добытого сырья. Но при этом отпадут операции обжига и выделение металлов в основном будет осуществляться электрохимическим путем, что существенно оздоровит и воздушный бассейн.

Подземная газификация топлива помимо решения проблемы земель позволит упростить транспортировку (передача по газопроводам) и, самое главное, уменьшит количество вредных выбросов (соединения серы, ртути, мышьяка и др.) в атмосферу. Важное направление защиты земных недр — комплексное использование сырья и создание безотходной технологии.

Установлено, что рост промышленного производства во времени τ происходит пропорционально существующему производству П, т. е. скорость роста

$$u = \frac{d\text{П}}{d\tau} = k\text{П}, \qquad (\text{I}.3)$$

где k — коэффициент роста также постоянно возрастает.

Следовательно, производство растет по экспоненте

$$\text{П} = a_1 e^{k\tau}. \qquad (\text{I}.4)$$

Если производство будет возрастать при сохранении существующей технологии, то вредные отходы будут возрастать по тому же закону:

$$\text{О} = a_2 e^{k\tau}. \qquad (\text{I}.5)$$

Отсюда необходимость перехода к новым способам производства, дающим меньше вредных отходов, и как временное паллиативное мероприятие — устройство очистных сооружений. При этом следует учитывать, что увеличение промышленного производства, например, в 2 раза (это произойдет за 10—15 лет) неизбежно потребует снижения предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих примесей в отходящих газах и водах тоже в 2 раза для сохранения существующего уровня вредности. Известно, что понижение концентрации

компонентов (в данном случае вредного) во времени τ или по величине объема очистительного аппарата v (пропорционального времени) происходит по затухающей кривой (рис. 1). Следовательно, снижение ПДК в 2 раза может потребовать неоднократного возрастания очистительных объемов при существующих методах очистки. Исходя из этого, необходимо разрабатывать новые, более эффективные способы очистки или же осуществлять переход к новым способам производства.

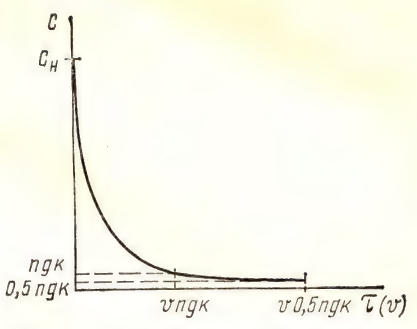


Рис. 1. Снижение концентрации поглощаемого компонента при необратимом процессе

5. Качество и себестоимость химической продукции

Предприятия уделяют большое внимание качеству выпускаемой продукции.

Высокое качество химических продуктов в большинстве случаев определяется концентрацией в них основного вещества. Продукцией высшего и первого сорта считаются материалы, содержащие максимальное количество основных веществ и минимум примесей. Качество каждого химического продукта, т. е. состав и свойства его, должны удовлетворять требованиям, изложенным в государственных или общесоюзных стандартах (ГОСТ, ОСТ). При установлении стандартов учитываются требования потребителя и возможности производства. В зависимости от требований на продукцию какого-либо производства может быть несколько стандартов, но требования их должны быть такими, чтобы их было возможно осуществить в данном производстве. Так, например, существуют различные стандарты на серную кислоту, потребляемую в производстве пищевых продуктов, для зарядки аккумуляторов, в процессах нитрования и для других целей. Требования к новым видам продуктов, на которые еще не установлены стандарты, определяются ведомственными техническими условиями (ТУ).

Себестоимость продукции — это денежное выражение затрат данного предприятия на изготовление и сбыт продукции. Затраты предприятия, непосредственно связанные с производством продукции, называются *фабрично-заводской себестоимостью*. Фабрично-заводская себестоимость слагается из основных статей, учитывающих стоимости: 1) сырья, полуфабрикатов и основных материалов*, непосредственно участвующих в химических реакциях;

* При калькулировании себестоимости сырьем называют исходный материал, не прошедший промышленную переработку. Полуфабрикатами и основными материалами называют исходные материалы, предварительно подвергшиеся промышленной переработке. В руководствах по технологии основные материалы и полуфабрикаты обычно называют полупродуктом или же сырьем данного производства.

2) топлива и энергии на технологические цели; 3) заработной платы основных производственных рабочих; 4) амортизации, т. е. отчисления на возмещение износа основных производственных фондов: зданий, сооружений, оборудования и др.; 5) цеховых расходов, включающих затраты на содержание и текущий ремонт основных производственных фондов (в том числе и зарплату вспомогательных и ремонтных рабочих), а также затраты на содержание административно-управленческого персонала цеха, охрану труда и технику безопасности; 6) общезаводских расходов.

Для расчета затрат на единицу продукции определяют расходные коэффициенты по сырью, материалам, топливу и энергии в натуральных единицах (например, в тоннах сырья на тонну продукции), а затем, учитывая цены на сырье, материалы и другие статьи расхода, составляют калькуляцию. Соотношение отдельных статей расходов в себестоимости продукции сильно колеблется по различным химическим производствам. Наибольшее значение, как правило, имеет сырье. В среднем по химической промышленности оно составляет 60—70% себестоимости. Топливо и энергия обычно составляют около 15% себестоимости, но в электротермических и электрохимических производствах электроэнергия — основная статья расхода.

Заработная плата основных рабочих составляет в среднем около 4% себестоимости, так как крупномасштабные химические производства осуществляются непрерывным способом с высокой степенью механизации. Однако имеются производства, в которых зарплата основных производственных рабочих превышает 20% себестоимости продукции. Амортизационные отчисления составляют в среднем 3—4% себестоимости. Остальные затраты падают на цеховые расходы, представляющие значительную статью себестоимости. Комплексное использование сырья с переработкой всех его компонентов в ценные для народного хозяйства продукты, как уже отмечалось, является мощным средством снижения себестоимости. Важным фактором улучшения экономических показателей производства следует считать интенсификацию работы оборудования, снижение транспортных расходов, совершенствование управления производством, улучшение условий труда рабочих и служащих.

Улучшение условий труда служит предметом постоянной заботы КПСС и Советского правительства.

Работники химической промышленности имеют дело с вредными и ядовитыми веществами — газами и жидкостями, пылящими сыпучими материалами, а также с высокими температурами. Специальными законами и правилами по технике безопасности и охране труда предусмотрены безопасные для трудящихся условия работы: герметичная аппаратура, вентиляция, изоляция горячих поверхностей, создание системы ограждений и т. п.

На различных производствах существуют опасности взрывов, механических травм, ожогов, быстрых отравлений, поражений электрическим током. Для предотвращения их предусмотрены соответствующие меры предосторожности, рассматриваемые в курсе техники безопасности.

В последние годы разрабатываются и вводятся в строй мощные технологические системы, отдельные агрегаты и реакторы, производительность которых в десятки раз превышает производительность существовавших ранее. Такой рост мощностей сильно облегчает автоматизацию производства и позволяет комплексно решать вопросы повышения производительности труда, снижения себестоимости продукции и улучшения условий труда.

ГЛАВА II
СЫРЬЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сырье является одним из основных элементов, определяющих в значительной степени технологию производства, себестоимость и качество продукта. *Сырьем* называют природные материалы и полупродукты, используемые в производстве промышленных продуктов.

Потребности развивающейся химической промышленности в разнообразном, доступном и дешевом сырье постоянно заставляют вводить в производство новые виды сырья. Для приготовления ряда химических материалов используют полупродукты или отходы других предприятий. Как исходное сырье, так и готовые продукты должны отвечать определенным требованиям, соответствующим общесоюзному стандарту (ГОСТ, ОСТ).

1. Характеристика и запасы сырья

Сырье химической промышленности классифицируют по различным признакам: по происхождению — минеральное, растительное и животное; по химическому составу — неорганическое и органическое; по агрегатному состоянию — твердое, жидкое (нефть, рассолы) и газообразное (воздух, природный газ и газы нефтепереработки).

Минеральное сырье делят на рудное (металлическое), нерудное и горючее (органическое). *Рудное минеральное сырье*, используемое для получения металлов в технически чистом виде, состоит из природных минералов. Минералы руд содержат в основном оксиды и сульфиды металлов (Fe_3O_4, Fe_2O_3, Cu_2S, CuS, $FeCuS_2$, ZnS и др.) и оксиды соединений, составляющих пустую породу. В черной металлургии к ним относят SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO т. п. Однако эти оксиды могут служить рудами цветных металлов (например, Al_2O_3 в производстве алюминия). По составу минералов руды бывают окисленными — состоящими из оксидов, сульфидными и самородными. Руды, в состав которых входят соединения разных металлов, называют полиметаллическими.

Нерудное минеральное сырье разнообразно по химическому составу и либо применяется в естественном состоянии — песок, глина, асбест, слюда и др., либо поступает на химическую переработку — сульфаты, фосфаты, карбонаты, хлориды, алюмосиликаты и т. п.

Горючие минеральные ископаемые — торф, бурые и каменные угли, сланцы, а также нефть и природный газ — относят к органическим соединениям и используют в качестве сырья и источников энергии.

В химической промышленности широко применяют и такие доступные и дешевые виды сырья, как вода и воздух.

Растительное и животное сырье — древесина, хлопок, масла и жиры, молоко, кожа, шерсть и т. п. — перерабатывают или в продукты питания (пищевое сырье), или в продукты бытового и промышленного назначения (техническое сырье).

Химическая промышленность Советского Союза обеспечена всеми необходимыми видами сырья. СССР занимает первое место в мире по разведанным (подготовленным к добыче) запасам фосфатов, калийных солей, сульфата натрия, поваренной соли, а также рудного сырья: источников железа, свинца, титана, никеля, марганца и многих других. Количество горючего сырья — угля, торфа — составляют в СССР свыше половины мировых запасов. По разведанным запасам нефти и газа наша страна занимает одно из первых мест в мире.

Стоимость сырья в химической промышленности составляет в среднем 60—70% себестоимости продукта; это определяет основные направления в решении проблемы сырья. Такими взаимосвязанными направлениями являются: 1) изыскание и применение более дешевых видов сырья; 2) применение концентрированного сырья; 3) комплексное использование сырья; 4) замена пищевого сырья непищевым и растительного — минеральным.

Решение сырьевой проблемы осуществляется разнообразными путями: приближением источников сырья к производству, т. е. использованием более дешевого местного сырья; переработкой отходов, пылевых и газовых уносов основного производства в новые продукты, непосредственным использованием отходов, предварительным обогащением сырья в целях повышения концентрации полезных компонентов; заменой одного вида сырья другим, более экономичным. Например, переход с каменного угля как основного сырья химической промышленности на нефть и природный газ дал большой экономический эффект. Расчетные данные свидетельствуют, что себестоимость добычи и подготовки нефти в пересчете на единицу условного топлива в 3,5 раза, а природного газа — в 12 раз меньше, чем угля, добытого шахтным способом.

Дешевый и доступный природный газ и продукты нефтепереработки обеспечивают снижение себестоимости продуктов массового производства: пластических масс, синтетических волокон, каучуков, моющих средств и др. Использование природного газа вместо кокса снижает почти вдвое себестоимость аммиака и, соответственно, уменьшает себестоимость азотных удобрений. Применение газов нефтепереработки вместо пищевого сырья — зерна — в производстве этилового спирта снизило себестоимость последнего в 3 раза.

Однако мировые запасы нефти и газа постепенно истощаются, а запасы угля в десятки раз больше, чем нефти и газа. Поэтому в настоящее время имеется тенденция к увеличению доли каменного угля.

а также горючих сланцев не только в энергетическом балансе, но и в химической переработке с целью получения синтез-газов (mCO + + $n H_2O$) и жидкого углеводородного полупродукта.

2. Принципы обогащения сырья

Важное технико-экономическое значение в рациональной переработке сырья имеет использование концентрированного сырья, обогащенного полезными компонентами. Применение концентрированного сырья снижает стоимость последующей химической переработки и, следовательно, стоимость продукта производства и повышает его качество. Такое сырье способствует интенсификации технологического процесса и экономии топлива. Расходы на транспортировку сырья к месту переработки снижаются пропорционально концентрации ценных компонентов. Возможность получения концентрированного сырья непосредственно связана со значительным расширением сырьевых запасов, так как позволяет экономично перерабатывать бедные руды.

Концентрированное сырье получают его обогащением. В процессе обогащения отделяют ценные компоненты от примесей, используя различия в их физических, физико-химических и химических свойствах, а также разделяют на компоненты сложные смеси, полиметаллические руды. Методы обогащения разнообразны и принципиально различны для твердого, жидкого и газообразного сырья.

Твердое минеральное сырье входит в состав горных пород в виде минералов, представляющих собой физически обособленные вещества или смеси веществ. Горную породу предварительно измельчают, чтобы нарушить связь между кристаллами или зернами различных минералов. Измельченная масса поступает на обогащение, в результате которого получают концентрат (фракция, обогащенная полезными компонентами) и пустую породу — хвосты. Для твердого сырья чаще всего применяют механические способы обогащения — рассеивание (грохочение), гравитационное разделение, электромагнитную и электростатическую сепарацию, а также физико-химический метод — флотацию.

Рассеивание (грохочение) применяют для разделения твердой породы, содержащей минералы различной прочности и образующей при измельчении зерна разной величины. При последовательном пропускании измельченного сырья через грохоты — металлические сита с отверстиями разных размеров — происходит разделение на фракции, обогащенные определенным минералом. Производительность грохота прямо пропорциональна размеру отверстий сита. Рассеиванием обогащают, например, одну из фосфатных пород, разделяя ее на фосфоритный концентрат и пустую породу.

Гравитационное обогащение (мокрое и сухое) основано на разной скорости падения частиц измельченного материала различной плотности и величины в потоке жидкости или газа или на действии центробежной силы. Чаще всего проводят мокрое обогащение в потоке воды (рис. 2). Полученная в баке с мешалкой пуль-

па — концентрированная взвесь твердой измельченной породы — подается с потоком воды в отстойник, разделенный вертикальными перегородками на три осадительные камеры с нижними бункерами — гидравлический классификатор. В камере *I* оседают наиболее крупные и тяжелые куски, средние — в камере *II* и легкие — в камере

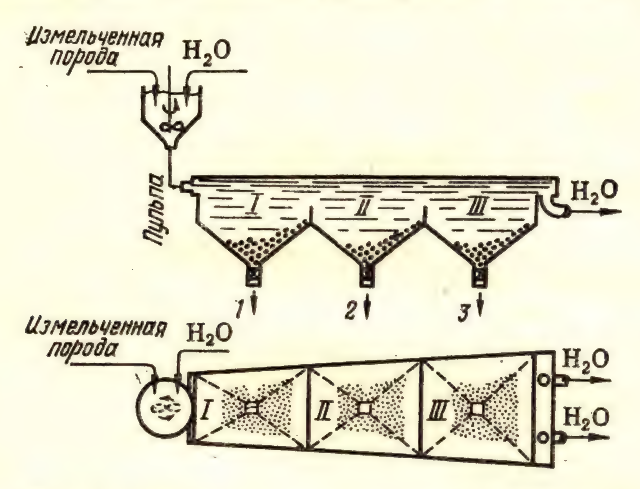


Рис. 2. Принципиальная схема мокрого гравитационного обогащения:

I, II, III — осадительные камеры; *1* — выпуск тяжелой (крупнозернистой) фракции; *2* — выпуск средней фракции; *3* — выпуск легкой (мелкозернистой) фракции

III. Самые легкие и мелкие частицы (обычно пустая порода) уносятся из отстойника потоком воды.

К экономичным аппаратам для мокрого гравитационного обогащения, основанного на действии центробежной силы, относится гидроциклон. Корпус гидроциклона (рис. 3) имеет цилиндрическую и коническую части. Через боковой патрубок по касательной к цилиндрическому корпусу подается под давлением разделяемая пульпа. При вращении пульпы тяжелые частицы под действием центробежной силы отбрасываются к стенкам, уплотняются, движутся по спиральной траектории вниз и выводятся в нижней части конического корпуса. Взвешенные в жидкости легкие частицы, передвигаясь во внутреннем спиральном потоке, поднимаются по шламовому патрубку в камеру слива и удаляются из нее. Центробежное ускорение в гидроциклонах во много раз выше ускорения при осаждении частиц, поэтому они дают более высокую производительность, чем осадительные камеры; соответственно меньше их габариты.

Производительность гидроциклонов определяется объемом пульпы, проходящей через аппарат, по эмпирической формуле

$$L=0,94 d_{\text{вх}} d_{\text{ш}} \sqrt{P}, \tag{II.1}$$

где L — объемный расход разделяемой пульпы, м³/ч; $d_{\text{вх}}$ — диаметр

входного патрубка, см; $d_ш$ — диаметр центрального (шламового) патрубка, см; P — избыточное давление перед входным патрубком, кг/см².

Гравитационные способы применяют для обогащения сырья в производствах минеральных солей, силикатных материалов, в металлургии а также при обогащении углей.

Электромагнитное и электростатическое обогащение основано на различиях в магнитной проницае-

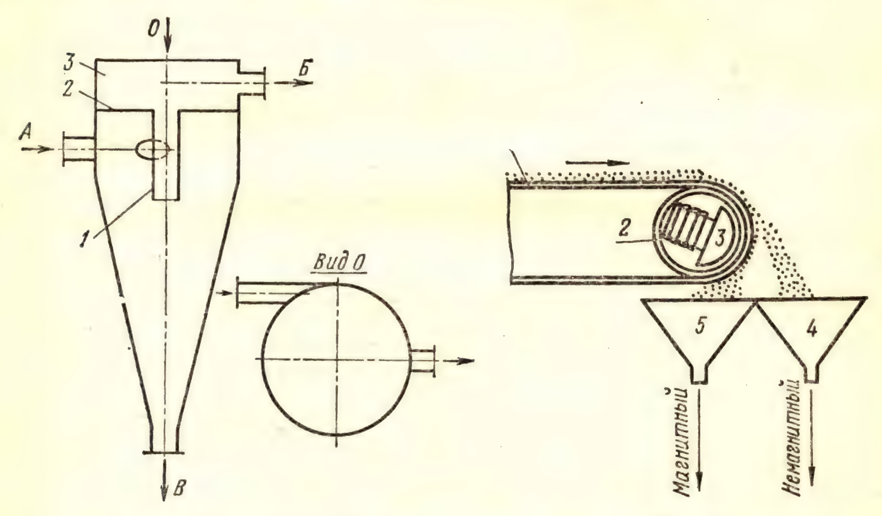


Рис. 3. Схема гидроциклона:

1 — центральный (шламовый) патрубок; 2 — перегородка; 3 — камера слива: А — вход разделяемой суспензии; Б — выход потока легкой (мелкозернистой) фракции; В — выход уплотненной суспензии тяжелой фракции

Рис. 4. Схема электромагнитного сепаратора:

1 — лента транспортера; 2 — барабан транспортера; 3 — электромагнит; 4, 5 — бункеры

мости или в электрической проводимости компонентов сырья. Эти способы применяют для разделения магнитовосприимчивых частей от немагнитных и электропроводящих от диэлектриков. Разделение осуществляют в электромагнитных и электростатических сепараторах, имеющих сходный принцип действия. Так, в электромагнитном сепараторе (рис. 4) в барабан ленточного транспорта вмонтирован электромагнит. Измельченное сырье, проходя над поверхностью барабана, разделяется: немагнитные частицы падают в бункер для немагнитной фракции; магнитные частицы задерживаются на ленте, пока лента не выйдет из поля действия электромагнита, а затем попадают в соответствующий бункер.

Электростатические сепараторы вместо магнита снабжены электродом, соединенным с отрицательным полюсом выпрямителя электрического тока.

Флотация — широко распространенный способ обогащения, применяющийся для разделения полиметаллических сульфидных руд, отделения апатита от нефелина, обогащения каменных углей

и многих других минералов. Флотация основана на различии в избирательной смачиваемости водой и прилипании частиц обогащаемого минерала к пузырькам пропускаемого через пульпу воздуха.

Смачиваемость минералов характеризуется главным образом краевым углом смачивания Θ, образующегося вдоль линейной границы раздела твердое тело — жидкость — — воздух (рис. 5). С несмачиваемой частицей минерала *1* жидкость образует тупой краевой угол Θ, а со смачиваемой *2* — острый. Силы поверхностного натяжения стремятся выровнить уровень жидкости, вследствие чего несмачиваемая (гидрофобная) частица, прилипая к пузырькам воздуха, выталкивается из жидкости и всплывает на поверхность, а смачиваемая (гидрофильная) погружается в жидкость.

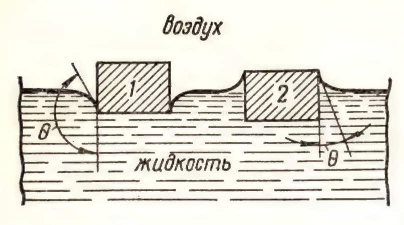


Рис. 5. Влияние смачивания

Смачиваемость частиц определяется работой адгезии вода — минерал $W_{a_{ж-т}}$:

$$W_{a_{ж-т}} = \sigma_{ж-г} + \sigma_{т-г} + \sigma_{ж-т}, \qquad (II.2)$$

где $\sigma_{ж-г}$, $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{ж-т}$ — удельная свободная поверхностная энергия на границе соответствующих фаз.

Прилипание гидрофобных частиц к пузырькам воздуха определяется работой адгезии минерал — воздух $W_{a_{т-г}}$

$$W_{a_{т-г}} = \sigma_{ж-т} (1 + \cos \Theta). \qquad (II.3)$$

Плотность агрегата минерал — воздух меньше, чем плотность того же объема пульпы, поэтому он всплывает на поверхность.

Большинство минералов природных руд мало отличаются по смачиваемости друг от друга. Для их разделения необходимо создать условия неодинаковой смачиваемости водой отдельных компонентов породы, для чего применяют разнообразные химические соединения — флотационные реагенты. Они избирательно усиливают или ослабляют смачиваемость водой, а также прилипаемость к пузырькам воздуха взвешенных минеральных частиц. Внесенные в пульпу флотореагенты, называемые собирателями (коллекторами), адсорбируются поверхностью определенного минерала (минералов), образуя гидрофобный адсорбционный слой. Гидрофобизированные частицы прилипают к пузырькам воздуха и поднимаются на поверхность пульпы в виде минерализованной пены. Собирателями служат поверхностно-активные органические вещества, содержащие полярную и неполярную группы, например олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ ($C_{17}H_{33}$ — неполярный радикал; COOH — полярная группа), нафтеновые кислоты, ксантогенаты и т. п.

Полярные группы молекул собирателя при адсорбции направлены в сторону поверхности минеральных частиц, а неполярные — в сторону воды, образуя гидрофобную оболочку. Частицы, которые

не адсорбируют коллекторы, в частности пустая порода, остаются в пульпе и постепенно оседают.

Минерализованная пена, из которой затем выбирают минеральный концентрат, должна быть устойчивой, плотной и подвижной. Такая пена создается внесением в суспензию пенообразователей, поверхностно-активных веществ, образующих адсорбционные пленки на поверхности пузырьков воздуха. К пенообразователям относятся некоторые фракции каменноугольной смолы, древесный деготь и пр.

Применение флотореагентов — собирателей и пенообразователей — изменяет поверхностное натяжение и краевой угол смачивания Θ, т. е. смещает равновесие на границах фаз и увеличивает скорость флотационного процесса.

Флотацию, при которой происходит разделение минеральной породы на концентрат и пустую породу (хвосты), называют простой или коллективной флотацией. Для разделения породы на отдельные минералы проводят избирательную, или селективную, флотацию, при которой процесс разделения повторяют несколько раз. При избирательной флотации, кроме собирателей и пенообразователей, в процесс вносят флотореагенты, способные подавлять действие собирателей и, усиливая гидрофильность определенных минералов, препятствовать их всплыванию. Такие флотореагенты называются подавителями, или депрессорами (известь, цианистые соли щелочных металлов). Последующим внесением реагентов, называемых активаторами, снимают действие депрессоров и способствуют всплыванию минералов, которые в предыдущей стадии флотации погрузились в жидкость. Эффективность флотации повышается добавкой регуляторов, изменяющих pH среды и усиливающих воздействие флотореагентов.

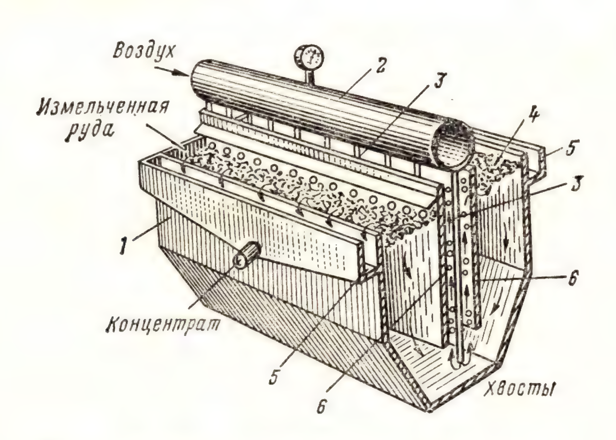


Рис. 6. Флотационная машина с воздушным перемешиванием:

1 — циркуляционная камера; *2* — коллектор воздуха; *3* — воздушные трубки; *4* — пенный слой; *5* — желоб для концентрата; *6* — перегородка

Так, селективной флотацией полиметаллической сульфидной руды получают ряд концентратов отдельных минералов, а под водой остается пустая порода. Расход флотореагентов составляет около 100 г на 1 т породы.

Техника флотации заключается в том, что сырье, измельченное до размера частиц не более 0,1—0,3 мм, вместе с водой и флотореагентами подают во флотационную машину. Применяют флотационные машины двух типов: камерные с механическим перемешиванием пульпы с воздухом и корытные с пневматическим (воздушным) перемешиванием. На рис. 6 представлена схема машины с воздушным перемешиванием. Воздух, подаваемый из общего коллектора и выходящий пузырьками через трубки, служит одновременно и для перемешивания, и для подъема гидрофобных минеральных частиц на поверхность пульпы. Образующаяся минерализованная пена отводится через желоба и самопроизвольно разрушается: концентрат отделяют в отстойниках от воды и сушат в сушилках; из нижней части машины отбирают гидрофильную фракцию.

При расчете флотационных машин определяют время флотации τ, необходимое для обеспечения заданной степени извлечения x флотируемого минерала. Величину τ получают опытным путем или интегрированием кинетического уравнения флотации:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = kN\varphi_{\text{закр}}, \qquad (II.4)$$

где u — скорость флотации; N — число пузырьков воздуха, проходящих через пульпу в единицу времени; $\varphi_{\text{закр}}$ — вероятность устойчивого закрепления частиц минерала на пузырьках; k — константа скорости процесса.

Для флотационных машин камерного типа определяют также число камер n, которое необходимо для получения заданной величины x:

$$n = L\tau/(vm), \qquad (II.5)$$

где L — расход пульпы, м^3/мин; τ — время флотации, мин; v — объем одной камеры, м^3; m — коэффициент, характеризующий отношение объемов невспененной и аэрированной пульпы.

При расчете машины корытного типа с пневматическим перемешиванием основной определяемой величиной является длина камеры (корыта) l:

$$l = L\tau/(Sm), \qquad (II.6)$$

где l — длина камеры, м; S — площадь поперечного сечения камеры, м^2 (определяется конструктивным расчетом).

Термическое обогащение твердого сырья основано на различии в плавкости компонентов сырья. Например, нагреванием серосодержащей породы отделяют легкоплавкую жидкую серу от пустой породы, состоящей из более тугоплавких известняков, гипса и др.

Химическое обогащение основано на различии во

взаимодействии компонентов сырья с химическими реагентами с последующим выделением образовавшегося соединения осаждением, испарением, плавлением и т. п. Примером химического обогащения могут служить восстановительный обжиг медного колчедана $CuFeS_2$, в результате чего увеличивается концентрация меди (медный штейн); обжиг для удаления балластных органических примесей, кристаллизационной воды и пр. Для выделения ценных компонентов из жидкостей часто применяют экстракцию — избирательное растворение их в органических растворителях. При последующей регенерации экстрагента выделяют одновременно и поглощенные вещества.

Газовые смеси разделяют, используя различия компонентов смеси в температурах кипения, растворимости и других свойствах. Разные температуры кипения дают возможность при сжатии и сильном охлаждении последовательно конденсировать отдельные компоненты. Так, из коксового газа, содержащего 53—60% H_2, получают газообразный водород, последовательно конденсируя и отделяя содержащиеся в газе углеводороды, оксид углерода, кислород и азот. В других случаях газовую смесь сжижают и затем разделяют на компоненты перегонкой в ректификационных колоннах.

Широкое распространение в промышленности для разделения газовых смесей находят методы сорбции — избирательное поглощение компонентов смеси жидкими (абсорбция) или твердыми (адсорбция) веществами. Поглощенные компоненты выделяют (процесс десорбции) нагреванием, обработкой водяным паром и т. п. Примером адсорбционного метода служит непрерывный процесс селективного разделения газовых смесей при помощи движущегося адсорбента — активированного угля. Высокий коэффициент извлечения компонентов из смеси и низкий удельный расход пара на десорбцию обусловливают экономичность данного метода.

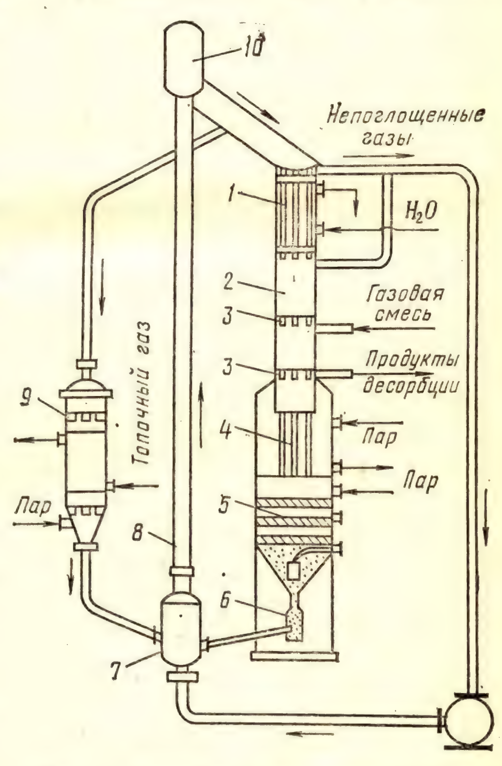


Рис. 7. Адсорбер с движущимся слоем сорбента

Основным аппаратом является адсорбер непрерывного действия (рис. 7). Газовую смесь через распределительную тарелку 3 подают в адсорбционную секцию 2, над которой находится трубчатая

холодильная секция *1*. Навстречу газу движется сверху вниз по трубкам холодильника гранулированный адсорбент, охлаждаемый водой, циркулирующей в межтрубном пространстве холодильника. Адсорбент, поглотивший определенные компоненты газовой смеси, попадает в десорбционную секцию *4*, а непоглощенная часть газов отводится из верхней части аппарата. Десорбцию поглощенных газовых компонентов и регенерирование угля производят при помощи перегретого водяного пара, пропускаемого через адсорбент. Парогазовую смесь отводят через патрубок вывода газа, а регенерированный уголь посредством регулирующего выгрузного механизма *5* и клапанного устройства *6* пересыпается в башмак *7*. Далее уголь по трубе *8* поступает в бункер *10*, откуда он возвращается в адсорбер. Часть угля из бункера отводят в регенератор *9* для восстановления его активности путем продувки острым паром при высокой температуре. Адсорбер с движущимся адсорбентом эффективно используют для селективного разделения природного газа (на фракции C_1—C_2, C_3, C_4, C_5—C_6), газов переработки нефти, для выделения этилена из коксового газа и т. п.

3. Комплексное использование сырья и его перспективы в связи с проблемами экологии

Комплексное использование сырья — одно из важнейших направлений в развитии химической промышленности. Сущность комплексного использования заключается в последовательной переработке сырья сложного состава в различные ценные продукты для наиболее полного использования всех компонентов сырья. Примером может служить переработка апатито-нефелиновой руды, добываемой на Кольском полуострове (рис. 8).

Комплексное использование полиметаллических сульфидных руд позволяет получать цветные металлы, серу, серную кислоту и оксид железа для выплавки чугуна. Примером комплексного использования органического сырья является термическая переработка топлива — угля, нефти, сланцев, торфа. Так, при коксовании угля кроме целевого продукта — металлургического кокса — получают коксовый газ и смолу, переработкой которых выделяют сотни ценных веществ: ароматические углеводороды, фенолы, пиридин, аммиак, водород, этилен и др. Применение указанных веществ в качестве продуктов народного хозяйства привело к снижению себестоимости кокса.

Комплексное использование сырья органически связано с наиболее прогрессивной и экономичной формой организации химического производства — комбинированием предприятий. Характерным примером комбинирования является использование отходов основного производства для вновь организуемых производств. Высокий экономический эффект подобной связи обусловлен возможностью использования дешевого сырья — отходов и совместным ведением общезаводского хозяйства (централизованное подсобное обслуживание, транспорт, складирование материалов и пр.). При этом сокращаются на 60—70% капиталовложения на общезаводское хозяйство, снижается себестоимость продукции.

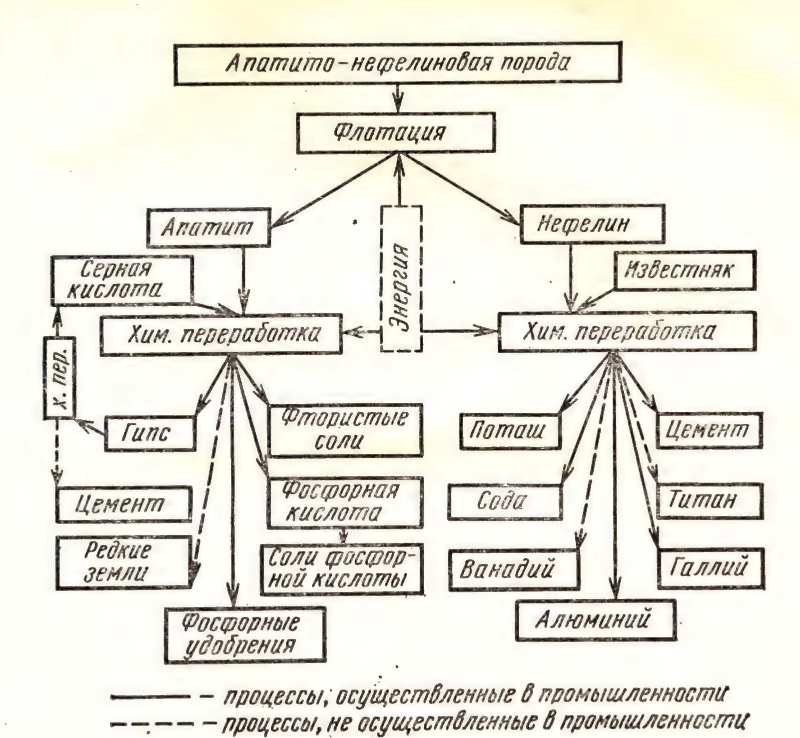


Рис. 8. Схема комплексной переработки апатито-нефелинового сырья

Химическая промышленность и ее смежные отрасли наряду с энергетикой и транспортом являются источниками загрязнения окружающей среды. Борьба с загрязнением окружающей среды, в частности с промышленными выбросами, — важнейшая проблема современности. Одним из главных приемов уменьшения, а иногда исключения промышленных выбросов служит полное комплексное использование всех компонентов химического сырья.

4. Замена пищевого сырья непищевым и растительного — минеральным

Достижения химии и химической технологии обеспечили возможность замены пищевого сырья непищевым и растительного — минеральным для производства технических и бытовых продуктов. Такая замена увеличивает пищевые ресурсы народного потребления, сохраняет лесные богатства и снижает себестоимость продуктов. Наглядным примером служат изменения в видах сырья в производстве этилового спирта. Этиловый спирт — основное сырье для получения синтетического каучука; по объему производства спирт занимает первое место среди органических продуктов. Его получают осахариванием крахмалистых пищевых продуктов (зерна, картофеля) с по-

следующим сбраживанием в спирт. Для производства 1 т спирта брожения необходимо около 10 т картофеля или 4 т зерна. В качестве сырья затем стали применять и древесину (процесс гидролиза) — 1 т древесины заменяет 1,6 т картофеля или 0,6 т зерна. Себестоимость гидролизного спирта ниже себестоимости спирта брожения. В настоящее время пищевое и растительное сырье в производстве спирта и в производстве каучука вытесняется минеральным сырьем. Так, этиловый спирт получают синтетическим путем: гидратацией этилена — продукта переработки нефти и природного газа. Себестоимость спирта из газов нефтепереработки ниже, чем из пищевого сырья, при этом 1 т этилена экономит около 4 т зерна.

Из продуктов переработки нефти и природного газа (минерального сырья) получают также синтетические моющие средства и мыло, на производство которого расходовались пищевые жиры; синтетические смолы заменили жиры в производстве красок — из них получают безмасляные эмульсионные краски; из смол изготовляют также клеи вместо казеиновых клеев, получаемых переработкой молока. Минеральное сырье почти полностью вытеснило животное и растительное сырье в производстве красителей, лекарственных препаратов, душистых веществ, пластических масс. Белковые дрожжи для кормления скота получают также из минерального сырья биохимическим превращением отходов нефтеперерабатывающей промышленности.

5. Воздух и вода как сырье химической промышленности

Химическая промышленность использует воздух и воду в огромных количествах и для самых разнообразных целей. Это объясняется комплексом ценных свойств воздуха и воды, их доступностью и удобствами применения. Воздух имеется всюду. Химические предприятия строятся возле водных источников.

В о з д у х в химической промышленности применяют в основном как сырье или как реагент в технологических процессах, а также для энергетических целей. Технологическое применение воздуха обусловлено химическим составом атмосферного воздуха; сухой, чистый воздух содержит (объемная доля в %); N_2 — 78,10; O_2 — 20,93; Ar — 0,93; CO_2 ~ 0,03 и незначительные количества He, Ne, Kr, Xe, H_2, CH_4, O_3, NO. Чаще всего используют кислород воздуха в качестве окислителя: окислительный обжиг сульфидных руд цветных металлов, серосодержащего сырья при получении диоксида серы в сернокислотном, целлюлозно-бумажном производствах; неполное окисление углеводородов при получении спиртов, альдегидов, кислот и др.

Кислород, выделяемый ректификацией жидкого воздуха, в больших количествах расходуют для кислородной плавки металлов, в доменном процессе и т. п.; при ректификации получают также азот и инертный газы, в основном аргон. Азот используют в качестве сырья в производстве синтетического аммиака и других азотсодержащих веществ и как инертный газ.

Воздух, применяемый в качестве реагента, подвергается, в зависи-

мости от характера производства, очистке от пыли, влаги и контактных ядов. Для этого воздух пропускают через промывные башни с различными жидкими поглотителями (H_2O, щелочи, этаноламины и др.), мокрые и сухие электрофильтры, аппараты с влагопоглотительными сорбентами и пр.

Энергетическое применение воздуха связано прежде всего с использованием кислорода как окислителя для получения тепловой энергии при сжигании различных топлив. Воздух используется также как хладоагент при охлаждении газов и жидкостей через теплообменные поверхности холодильников или в аппаратах прямого контакта (например, охлаждение воды в градирнях), при грануляции расплавов некоторых соединений (например, аммиачной селитры).

В других случаях нагретый воздух используется как теплоноситель для нагрева газов или жидкостей. В пневматических барботажных смесителях используют сжатый воздух для перемешивания жидкостей и пульпы (см. флотацию), в форсунках — для распыления жидкостей в реакторах и топках.

Вода обладает универсальными свойствами, благодаря чему находит в народном хозяйстве разнообразное применение как сырье, в качестве химического реагента, как растворитель, тепло- и хладоноситель. Например, из воды получают водород различными способами, водяной пар в тепловой и атомной энергетике; вода служит реагентом в производстве минеральных кислот, щелочей и оснований, в производстве органических продуктов — спиртов, уксусного альдегида, фенола и других многочисленных реакциях гидратации и гидролиза. Воду широко применяют в промышленности как дешевый, доступный, неогнеопасный растворитель твердых, жидких и газообразных веществ (очистка газов, получение растворов и т. п.). Исключительно большую роль играет вода в текстильном производстве: при получении различных волокон — натуральных, искусственных и синтетических, в процессах отделки и крашения пряжи, суровых тканей и др. Расход воды на 1 т вискозного волокна составляет 2500 $м^3$.

Как теплоноситель вода используется в различных системах теплообмена — в экзотермических и эндотермических процессах. Теплота фазового перехода Ж—Г воды значительно выше, чем для других веществ, вследствие чего конденсирующийся водяной пар является самым распространенным теплоносителем. Водяной пар и горячая вода имеют значительные преимущества перед другими теплоносителями — высокую теплоемкость, простоту регулирования температуры в зависимости от давления, высокую термическую стойкость и пр., вследствие чего являются уникальными теплоносителями при высоких температурах. Воду используют также как хладоагент для отвода теплоты в экзотермических реакциях, для охлаждения атомных реакторов, где необходима «сверхдистиллированная» вода. В целях экономии расхода воды применяют так называемую оборотную воду, т. е. использованную и возвращенную в производственный цикл.

П р и р о д н ы е в о д ы содержат различные примеси минерального и органического происхождения. К минеральным примесям относятся газы N_2, O_2, CO_2, H_2S, CH_4, NH_3; растворенные в воде соли, кислоты и основания находятся, в основном, в диссоциированном состоянии в виде катионов и анионов: Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} Fe^{2+}, Mn^{2+}, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, $HSiO_3^-$, F^-, NO_3^-, CO_3^{2-} и др. К органическим примесям относятся коллоидные частицы белковых веществ и гуминовых кислот. Состав и количество примесей зависят главным образом от происхождения воды. По происхождению различают атмосферную, поверхностные и подземные воды.

А т м о с ф е р н а я в о д а — вода дождевых и снеговых осадков — характеризуется небольшим содержанием примесей. В этой воде содержатся, в основном, растворенные газы и почти полностью отсутствуют растворенные соли.

П о в е р х н о с т н ы е в о д ы — воды речных, озерных и морских водоемов — отличаются разнообразным составом примесей — газы, соли, основания, кислоты. Наибольшим содержанием минеральных примесей отличается морская вода (солесодержание более 10 г/кг).

П о д з е м н ы е в о д ы — воды артезианских скважин, колодцев, ключей, гейзеров — характеризуются различным составом растворенных солей, который зависит от состава и структуры почв и горных пород. В подземных водах обычно отсутствуют примеси органического происхождения.

Качество воды определяется ее физическими и химическими характеристиками, такими, как прозрачность, цвет, запах, температура, общее солесодержание, жесткость, окисляемость и реакция воды. Эти характеристики показывают наличие или отсутствие тех или иных примесей.

О б щ е е с о л е с о д е р ж а н и е характеризует присутствие в воде минеральных и органических примесей.

Для большинства производств основным качественным показателем служит жесткость воды, обусловленная присутствием в воде солей кальция и магния. Ж е с т к о с т ь выражается в миллиграмм-эквивалентах ионов Ca или Mg в 1 кг воды, т. е. за единицу жесткости принимают содержание 20,04 мг/кг ионов кальция или 12,16 мг/кг ионов магния. Различают три вида жесткости: временную, постоянную и общую.

В р е м е н н а я (карбонатная, или устранимая) ж е с т к о с т ь обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, которые при кипячении воды переходят в нерастворимые средние или основные соли и выпадают в виде плотного осадка (накипи):

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

$$2Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + 3CO_2 + H_2O$$

П о с т о я н н а я (некарбонатная, неустранимая) ж е с т к о с т ь обусловливается содержанием в воде всех других солей кальция и магния, остающихся при кипячении в растворенном состоянии. Сумма временной и постоянной жесткости называется о б щ е й ж е-

стью. Принята следующая классификация природной воды по значению общей жесткости (h_0 в мг-экв/кг): $h_0 < 1,5$ — малая жесткость, $h_0 = 1,5 - 3,0$ — средняя, $h_0 = 3,0 - 6,0$ — повышенная, $h_0 = 6,0 - 12,0$ — высокая, $h_0 > 12,0$ — очень высокая.

Окисляемость воды характеризуется наличием в воде органических примесей и выражается в миллиграммах кислорода, расходуемого на окисление веществ, содержащихся в 1 кг воды.

Активная реакция воды — ее кислотность или щелочность — характеризуется концентрацией водородных ионов. Реакция природных вод близка к нейтральной; pH — водородный показатель, равный $-\lg a_{H^+}$, колеблется в пределах 6,8—7,3.

Производства в зависимости от целевого назначения воды предъявляют строго определенные требования к ее качеству, к содержанию примесей в ней; допустимые количества примесей регламентируются соответствующими ГОСТами.

Вредность примесей зависит от их химического состояния или дисперсности, а также связана с технологией производства, использующего воду. Грубодисперсные, механические взвеси засоряют трубопроводы и аппараты, уменьшая их производительность, образуют пробки, которые могут вызвать аварию. Примеси, находящиеся в виде коллоидных частиц, засоряют диафрагмы электролизеров, вызывают вспенивание воды и перебросы в котлах и аппаратах, ухудшают отделку тканей и т. п.

Огромный вред приносят растворенные в воде соли и газы, вызывающие образование накипи и поверхностное разрушение металлов вследствие коррозии. В текстильной промышленности соли, растворенные в воде, приводят к большому перерасходу мыла в процессах мойки и мыловки вследствие образования кальциевого и магниевого мыла, не обладающего моющим действием:

$$\underset{\text{мыло}}{2R{-}COONa} + Ca(HCO_3)_2 = (R{-}COO)_2Ca + 2NaHCO_3$$

При мойке и мыловке в жесткой воде потери мыла достигают 80%. Образующиеся нерастворимые, клейкие кальциевое и магниевое мыла закрепляются на волокне и прочно удерживают адсорбированные частицы загрязнений, что резко ухудшает окраску (неравномерность окраски и тусклый тон), дает жесткий, ломкий гриф и понижает прочность.

Химические и диффузионные процессы многих производств тесно связаны с активной реакцией воды. К ним относятся производство сахара, бумаги, текстильное производство и др. Особенно чувствительны к pH воды все биохимические процессы, например брожение, получение антибиотиков. Так, в производстве искусственного шелка допустимы: окисляемость воды не более 2 мг/кг (по O_2), жесткость не более 0,17—0,64 мг-экв/кг (очень мягкая), железа не более 0,03 мг/кг. Для шелкокрасильных фабрик вода не должна содержать даже следов железа и органических веществ.

Природная вода, поступающая в производство, подвергается очистке различными методами в зависимости от характера примесей и требований, предъявляемых к воде данным производством.

6. Промышленная водоподготовка

Промышленная водоподготовка представляет собой комплекс операций, обеспечивающих очистку воды — удаление из нее вредных примесей, находящихся в молекулярно-растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. Основные операции водоподготовки: очистка от взвешенных примесей отстаиванием и фильтрованием, умягчение, а в отдельных случаях — обессоливание, нейтрализация, дегазация и обеззараживание.

Отстаивание воды проводят в непрерывно действующих отстойных бетонированных резервуарах. Для достижения полного осветления и обесцвечивания декантируемую из отстойников воду подвергают коагуляции. Коагуляция — высокоэффективный процесс разделения гетерогенных систем, в частности выделения из воды мельчайших глинистых частиц и белковых веществ. Физико-химическая сущность этого процесса состоит в том, что адсорбция коагулянта на поверхности заряженной коллоидной частицы приводит к слипанию отдельных частиц (коагуляции) и образованию осадка. При этом ион-коагулянт должен иметь заряд, противоположный заряду коллоидной частицы. Чем выше заряд иона-коагулянта, тем меньше расход электролита на коагуляцию. Так, природные глинистые коллоидные системы (природные воды) имеют отрицательный заряд, для их коагуляции чаще всего применяют соединения алюминия в виде сульфатов или двойных солей — алюмокалиевых квасцов. Одновременно идет процесс адсорбции на поверхности осадка органических красящих веществ, в результате чего вода обесцвечивается. Количество вносимого в воду коагулянта находится в прямой зависимости от загрязненности воды. Образующийся при коагуляции коллоидный осадок удаляется из воды отстаиванием и фильтрованием.

Фильтрование — наиболее универсальный метод разделения неоднородных систем. В технике фильтрования наибольшее значение имеет развитая поверхность фильтрующего материала. Эффект фильтрования выражается эмпирической формулой:

$$d = c\sqrt{lw}, \qquad (II.7)$$

где d — диаметр наименьших частиц, задерживаемых фильтром, мм; l — эффективная величина частиц инертного зернистого материала, мм; w — скорость фильтрования, м/ч; c — коэффициент пропорциональности, который для кварцевого песка равен 0,0095.

Умягчение и обессоливание воды состоит в удалении солей кальция, магния и других металлов. В промышленности применяют различные методы умягчения, сущность которых заключается в связывании ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} реагентами в нерастворимые и легко удаляемые соединения. По применяемым реагентам различают способы: известковый (гашеная известь), содовый (кальцинированная сода), натронный (гидроксид натрия) и фосфатный (тринатрийфосфат). Наиболее экономично применение комбинированного способа умягчения, обеспечивающего устранение временной и постоянной жесткости, а также связывание CO_2, удаление ионов же-

леза, коагулирование органических и других примесей. Одним из таких способов является известково-содовый в сочетании с фосфатным. Процесс умягчения основывается на следующих реакциях:

1. Обработка гашеной известью для устранения временной жесткости, удаления ионов железа и связывания CO_2:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = \downarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 = \downarrow 2CaCO_3 + \downarrow Mg(OH)_2 + 2H_2O$$

$$FeSO_4 + Ca(OH)_2 = \downarrow Fe(OH)_2 + \downarrow CaSO_4$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = \downarrow 4Fe(OH)_3$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = \downarrow CaCO_3 + H_2O$$

2. Обработка кальцинированной содой для устранения постоянной жесткости:

$$\left.\begin{matrix} MgSO_4 \\ MgCl_2 \\ CaSO_4 \end{matrix}\right\} + Na_2CO_3 \longrightarrow \begin{cases} \downarrow MgCO_3 + Na_2SO_4 \\ \downarrow MgCO_3 + 2NaCl \\ \downarrow CaCO_3 + Na_2SO_4 \end{cases}$$

3. Обработка тринатрийфосфатом для более полного осаждения катионов Ca^{2+} и Mg^{2+}:

$$3Ca(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 = \downarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6NaHCO_3$$

$$3MgCl_2 + 2Na_3PO_4 = \downarrow Mg_3(PO_4)_2 + 6NaCl$$

Растворимость фосфатов кальция и магния ничтожно мала; это обеспечивает высокую эффективность фосфатного метода.

На рис. 9 представлена схема известково-содового способа умягчения воды. Вода через водораспределитель *1* подается в сатуратор *2*, куда добавляется гашеная известь, и затем в смеситель *3*. В смеситель из дозатора *8* поступает раствор соды, и поток очищаемой воды с реагентами идет в коническую трубу — реакционную камеру *4*. Из реакционной камеры вода попадает в отстойник *5*, где происходит отделение нерастворимого осадка — шлама, который удаляется из нижней части отстойника. Умягченная вода проходит фильтр *6*, расположенный в верхней части отстойника, и через кольцевой желоб *7* отводится в сборные резервуары, а затем поступает на производство.

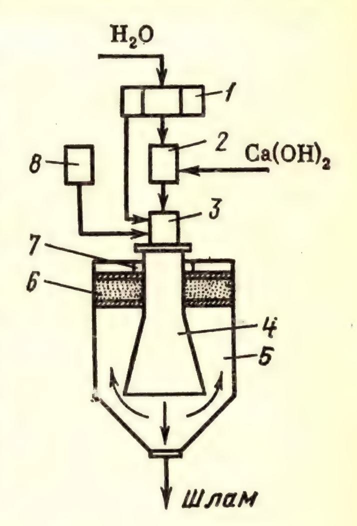


Рис. 9. Схема известково-содового способа умягчения воды

Значительный экономический эффект дает сочетание химического метода умягчения с физико-химическим, т. е. ионооб-

менным способом. Сущность ионообменного способа умягчения состоит в удалении из воды ионов кальция и магния при помощи ионитов, способных обменивать свои ионы на ионы, содержащиеся в воде. Различают процессы катионного и анионного обмена; соответственно иониты называют катионитами и анионитами.

В основе катионного процесса умягчения лежат реакция обмена ионов натрия и водорода катионитов на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}. Обмен ионов натрия называется Na-катионированием, а ионов водорода — Н-катионированием:

$$Na_2\,[\text{Кат}] + Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows Ca\,[\text{Кат}] + 2NaHCO_3$$

$$Na_2\,[\text{Кат}] + MgSO_4 \rightleftarrows Mg\,[\text{Кат}] + Na_2SO_4$$

$$H_2\,[\text{Кат}] + MgCl_2 \rightleftarrows Mg\,[\text{Кат}] + 2HCl$$

$$H\,[\text{Кат}] + NaCl \rightleftarrows Na\,[\text{Кат}] + HCl$$

Приведенные реакции показывают, что ионообменный способ может обеспечить как умягчение воды, так и обессоливание, т. е. полное удаление солей из воды. Количество воды, направляемое на Na-катионирование и Н-катионирование, определяется по уравнениям

$$L_{Na} = \frac{h_{н} + h_{з}}{h_{общ}}\,100; \tag{II.8}$$

$$L_{H} = \frac{h_{к} - h_{з}}{h_{общ}}\,100, \tag{II.9}$$

где L_{Na} и L_{H} — доля воды, направляемая соответственно на Na- и Н-катионитовые фильтры, %; $h_{н}$, $h_{к}$, $h_{общ}$ — некарбонатная, карбонатная, общая жесткость исходной воды, град; $h_{з}$ — заданная щелочность умягченной воды, град.

Реакции ионообмена обратимы, и для восстановления обменной способности ионитов проводят процесс регенерации. Регенерацию Na-катионитов осуществляют при помощи растворов поваренной соли, а Н-катионитов — введением растворов минеральных кислот. Уравнения регенерации катионитов:

$$Ca\,[\text{Кат}] + 2NaCl \rightleftarrows Na_2\,[\text{Кат}] + CaCl_2$$

$$Na\,[\text{Кат}] + HCl \rightleftarrows H\,[\text{Кат}] + NaCl$$

Примером анионного обмена может служить реакция обмена анионов OH^- по уравнению

$$[\text{Ан}]\,OH + HCl \rightleftarrows [\text{Ан}]\,Cl + H_2O$$

Регенерацию анионита проводят при помощи растворов щелочей:

$$[\text{Ан}]\,Cl + NaOH \rightleftarrows [\text{Ан}]\,OH + NaCl$$

Значительный экономический эффект дает современный способ обессоливания воды, в основе которого лежит последовательное проведение процессов Н-катионирования и ОН-анионирования. Образующиеся в результате этих процессов ионы H^+ и OH^- взаимодействуют друг с другом с образованием молекул воды.

На рис. 10 представлена схема обессоливания воды с применением ионообмена (катионирование и анионирование). Вода равномерно подается в Н-катионитовый фильтр, изображенный на рис. 11, где на слое крупного кварцевого песка расположены зерна катионита, обеспечивающие удаление из воды ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, NH_4^{+} и др. Затем вода поступает в анионитовый фильтр для связывания анионов

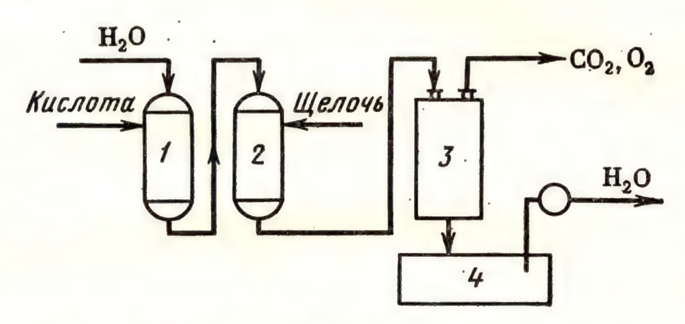


Рис. 10. Схема установки для обессоливания воды ионитами:

1 — катионитовый фильтр; *2* — анионитовый фильтр; *3* — дегазатор; *4* — сборник воды

и далее в дегазатор, где происходит выделение растворенных в воде CO_2, O_2. Полное обессоливание воды может быть достигнуто также путем ее перегонки — дистилляции — на перегонных установках. Дистиллированная вода необходима в производстве химически чистых реактивов, лекарственных препаратов, в лабораторной практике и т. п.

Повышение технико-экономического эффекта водоподготовки связано с применением комбинирования нескольких технологических процессов, например коагуляции, умягчения и осветления с помощью современных методов ионного обмена, сорбции, электрокоагуляции и др.

Для современной промышленной водоподготовки значительный интерес представляет возможность применения электрохимических методов, в частности электрокоагуляции. Электрокоагуляция — способ очистки воды в электролизерах с растворимыми электродами — основана на электрохимическом получении гидроксида алюминия, обладающего высокой сорбционной способностью по отношению к вредным примесям. Перенос электричества при внесении электродов в воду и пропускании тока осуществляют, в основном, ионы, находящиеся в природной воде

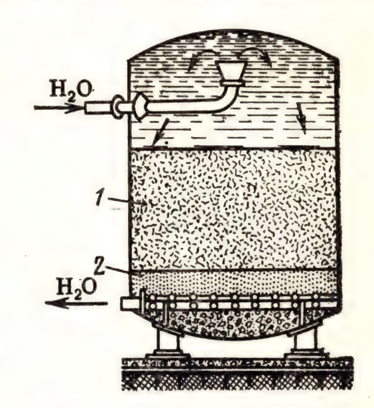


Рис. 11. Катионитовый фильтр:

1 — катионит; *2* — песок

(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, Cl^{-}, HCO_3^{-}, SO_4^{2-} и др.). Степень участия ионов в переносе тока характеризуется их относительной концентрацией и подвижностью согласно уравнению

$$\lambda_{\infty} = F\,(w_{к} + w_{а}), \tag{II.10}$$

где λ_{∞} — эквивалентная электрическая проводимость; F — постоянная Фарадея, 96 000 Кл; $w_{к}$, $w_{а}$ — абсолютные скорости движения катиона и аниона.

На растворимом алюминиевом аноде происходят два процесса — анодное и химическое (несвязанное с протеканием электрического тока) растворение алюминия с последующим образованием $Al(OH)_3$:

$$Al - 3e^{-} \rightarrow Al^{3+}$$

$$Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_3$$

На катоде происходит выделение пузырьков газа — водорода (водородная деполяризация), поднимающих частицы веществ на поверхность воды.

Степень насыщения жидкости β пузырьками водорода прямо пропорциональна плотности тока i (в мА/см²) и обратно пропорциональна скорости подъема пузырьков водорода w, см/с:

$$\beta = k\eta\,\frac{i}{\rho_{г} w}, \tag{II.11}$$

где k — электрохимический эквивалент водорода, г/Кл; η — выход по току, %; $\rho_{г}$ — плотность газовых пузырьков, г/см³.

К достоинствам метода электрокоагуляции относятся: высокая сорбционная способность электрохимического $Al(OH)_3$, возможность механизации и автоматизации процесса, малые габариты очистных сооружений.

Для очистки главным образом кислых оборотных вод применяется нейтрализация — обработка воды оксидом или гидроксидом кальция.

Важной частью водоподготовки является удаление из воды растворенных агрессивных газов (CO_2, O_2) с целью уменьшения коррозии. Удаление газов осуществляют методом десорбции (термической деаэрации) путем нагревания паром. Термическую деаэрацию проводят в аппаратах, называемых деаэраторами (вакуумные, атмосферные, повышенного давления).

Воду, используемую для бытовых нужд, обязательно подвергают обеззараживанию — уничтожению болезнетворных бактерий и окислению органических примесей, в основном, хлорированием при помощи газообразного хлора, а также хлорной извести и гипохлората кальция.

ГЛАВА III
ОСНОВЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1. Понятие о химико-технологическом процессе

Технологический процесс складывается из ряда физических и химических явлений. Суммарный химико-технологический процесс может быть разделен на ряд следующих взаимосвязанных элементарных процессов (стадий): 1) подвод реагирующих компонентов в зону реакции; 2) химические реакции; 3) отвод полученных продуктов из зоны реакции.

1. Подвод реагирующих компонентов в зону реакции совершается путем молекулярной диффузии или путем конвекции. При интенсивном перемешивании компонентов конвективный перенос называют *турбулентной диффузией.*

Химическая технология, как правило, связана с многофазными системами. Под системой понимают группу веществ, находящихся в любом взаимодействии, а под фазой — совокупность однородных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела.

В многофазных системах подвод реагирующих компонентов может совершаться абсорцией, адсорбцией или десорбцией паров или газов, конденсацией паров, плавлением твердых веществ или растворением их в жидкости, испарением или возгонкой. Эта стадия перехода реагирующего компонента из одной фазы в другую во многих случаях представляет собой наиболее медленный этап химико-технологического процесса и определяет общую скорость его. Межфазный переход по существу является сложным диффузионным процессом.

2. Химические реакции составляют основу технологического процесса. Химическое превращение вещества проходит через ряд последовательных (а иногда и параллельных) химических реакций, в результате которых образуются *основной продукт,* а также *побочные продукты* (материалы, имеющие народнохозяйственное значение) или отходы и отбросы производства. Побочные продукты и отходы производства образуются в результате как основных, так и побочных реакций между основными веществами и примесями, наличие которых в исходном сырье неизбежно. Обычно при рассмотрении производственных процессов учитываются не все реакции а, лишь те из них, которые имеют определяющее влияние на качество и количество получаемых основных продуктов.

3. Отвод полученных продуктов из зоны реакции может осуществляться так же, как и подвод реагирующих компонентов, т. е. диффузией или конвекцией, которые в основном определяют переход вещества из одной фазы в другую.

Суммарная скорость процесса определяется скоростью перечисленных элементарных стадий. Как правило, эти элементарные процессы протекают с различной скоростью. Поэтому общая скорость процесса лимитируется скоростью наиболее медленной стадии. Если

наиболее медленно происходит сама химическая реакция и она лимитирует суммарную скорость, то процесс протекает в *кинетической области**. Для ускорения таких процессов технологи изменяют те факторы, которые более всего влияют на скорость химической реакции, увеличивая, например, концентрацию исходных компонентов, температуру, давление, применяя катализаторы. Если общую скорость процесса лимитирует подвод реагирующих компонентов или отвод продуктов реакции, то процесс протекает в *диффузионной области*. Для ускорения таких процессов стремятся увеличить скорость диффузии усилением перемешивания (турбулизацией реагирующей системы), диспергированием фаз, повышением температуры и концентрации, гомогенизацией системы, т. е. переводом многофазной системы в однофазную и т. п. Если скорости всех стадий технологического процесса соизмеримы — процесс протекает в так называемой переходной области, то для увеличения скорости такого процесса необходимо прежде всего воздействовать на систему теми факторами, которые увеличивают как диффузию, так и скорость химической реакции, например повышением концентрации реагирующих веществ и температуры.

Знание основных закономерностей химической технологии дает возможность установить оптимальные условия процесса, проводить его наиболее эффективно с максимальным выходом, обеспечить получение продуктов высокого качества. Технолог пользуется основными закономерностями при анализе существующего производства для его улучшения и в особенности при организации нового процесса.

2. Классификация химико-технологических процессов

Совокупность основных факторов (параметров), влияющих на скорость процесса, выход и качество продукта, называется технологическим режимом. Для большинства химико-технологических процессов к основным параметрам режима относятся температура, давление, применение катализатора и активность его, концентрации взаимодействующих веществ, способ и степень перемешивания реагентов. Для некоторых классов химико-технологических процессов первостепенное значение приобретают другие показатели режима, которые имеют меньшее значение для большинства химико-технологических процессов; так, например, электрохимические процессы характеризуются напряжением и плотностью тока, радиационно-химические — применяемым уровнем радиации.

Параметры технологического режима определяют принципы конструирования соответствующих реакторов. Оптимальному значению параметров технологического режима соответствует максимальная производительность аппаратов и наибольшая производительность труда персонала, обслуживающего процесс. Поэтому характер и значение параметров технологического режима положены в основу

* Химическая кинетика — наука о скорости и механизме химических превращений.

классификации химико-технологических процессов. Однако все параметры технологического режима взаимосвязаны и в определенной степени обусловливают друг друга. Значительное изменение одного из параметров влечет за собой резкое изменение оптимальных значений других параметров режима. Поэтому четкая классификация технологических процессов по значениям всех без исключения параметров режима была бы очень сложна и нецелесообразна в общем курсе химической технологии. Необходимо выбирать параметры, оказывающие решающее влияние.

На конструкцию аппаратов и скорость процессов сильно влияет способ и степень перемешивания реагентов. В свою очередь способ и интенсивность перемешивания реагирующих масс зависят от агрегатного состояния последних. Именно агрегатное состояние реагирующих веществ определяет способы их технологической переработки и принципы конструирования аппаратов. Поэтому при изучении общих закономерностей химической технологии принято делить процессы и соответствующие им аппараты прежде всего по агрегатному (фазовому) состоянию взаимодействующих веществ. По этому признаку все системы взаимодействующих веществ и соответствующие технологические процессы делятся на *гомогенные (однородные)* и *гетерогенные (неоднородные)*.

Гомогенными называются такие системы, в которых все реагирующие вещества находятся в одной какой-либо фазе: газовой (Г), жидкой (Ж).

Гетерогенные системы включают две или большее количество фаз. Например, двухфазные системы: газ — жидкость (Г—Ж), газ — твердое тело (Г—Т), жидкость — жидкость (несмешивающиеся) (Ж—Ж), жидкость — твердое тело (Ж—Т) и твердое тело — твердое тело (Т—Т). В производственной практике наиболее часто встречаются системы Г—Ж, Г—Т, Ж—Т. Нередко приходится иметь дело с многофазными гетерогенными системами, например Г—Ж—Т, Г—Т—Т, Ж—Т—Т, Г—Ж—Т—Т и т. д.

В промышленной практике гетерогенные процессы более распространены, чем гомогенные. При этом, как правило, гетерогенный этап процесса (массопередача) имеет диффузионный характер, а химическая реакция происходит гомогенно в газовой или жидкой среде. Однако в ряде производств протекают гетерогенные реакции на границе Г—Ж, Г—Т, Ж—Т, которые и определяют общую скорость процесса.

По значениям других параметров технологического режима процессы можно разделить на низко- и высокотемпературные, каталитические и некаталитические, происходящие под вакуумом, при нормальном и высоком давлении, с высокой и низкой концентрацией исходных веществ. Однако такая классификация, применяемая в некоторых руководствах по отдельным химическим производствам, излишне сложна для общего курса химической технологии.

В связи с тем, что каталитические процессы имеют целый ряд специфических признаков и с точки зрения механизма протекания, и с точки зрения конструктивного оформления, целесообразно рассмат-

ривать отдельно некаталитические и каталитические процессы. Каждому из этих классов технологических процессов соответствует и свой характерный тип реакторов.

Химические превращения веществ сопровождаются в той или иной степени тепловыми процессами. Теплообменные устройства составляют значительную часть технологических схем производства и во многих случаях имеют большое значение в конструкции реактора. Поэтому при дальнейшем описании общих закономерностей химической технологии целесообразно отдельно рассматривать экзотермические процессы, протекающие с выделением теплоты, и эндотермические, протекающие с поглощением теплоты. Необходимо также разграничивать процессы, протекающие в кинетической и диффузионной областях. Те и другие делятся на обратимые и необратимые.

По типу протекающих химических реакций различают окислительно-восстановительное (гомолитическое) и кислотно-основное (гетеролитическое) взаимодействие реагирующих веществ. В классификации процессов учитывают также деление химических реакций на простые, сложные-параллельные и сложные-последовательные, сложные-сопряженные.

Согласно классификации химико-технологических процессов дальнейшее изучение их производится в следующем порядке. Вначале изучаются наиболее важные и характерные для всех процессов положения о равновесии и скорости химико-технологических процессов, затем описываются принципы моделирования и выбора типовых реакторов и после этого рассматриваются некаталитические процессы и реакторы и каталитические процессы и соответствующие реакторы.

Общепринятое деление химических производств на неорганическое и органическое устарело ввиду общности процессов и аппаратов, отсутствия точной границы между органическими и неорганическими веществами и комбинирования производства органических и неорганических продуктов на одних и тех же предприятиях. Поэтому, рассматривая основы химико-технологических процессов, их не делят на органические и неорганические.

По характеру протекания во времени процессы и соответствующие им аппараты делятся на периодические и непрерывные. Решающее значение при моделировании химических процессов и соответствующих реакторов имеет степень перемешивания реагентов. Различают два предельных случая перемешивания реагирующих компонентов газовых или жидкостных смесей с продуктами реакции. Полное смешение, при котором турбулизация столь сильна, что концентрация реагентов одинакова во всем объеме аппарата от точки ввода исходной смеси до вывода продукционной смеси. Идеальное вытеснение, при котором каждый элементарный объем потока движется параллельно другим без перемешивания по всей длине или высоте аппарата.

В гетерогенных системах различают прямоточные, противоточные и перекрестные процессы. Такое деление процессов необходимо для определения движущей силы процесса.

Таким образом, даже упрощенная классификация процессов, принятая в курсе химической технологии, сложна, поскольку она

отражает всесторонний подход к изучению разнообразных химико-технологических процессов, существующих в промышленности.

3. Равновесие в технологических процессах и выход продукта

В основе любого химико-технологического процесса лежит химическое превращение вещества — химическая реакция. Теоретически все реакции обратимы, т. е. в зависимости от условий могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Однако во многих из них равновесие смещено полностью в сторону продуктов реакции и обратная реакция практически не протекает. Поэтому технологические процессы делят на обратимые и необратимые. Необратимые процессы протекают лишь в одном направлении.

Все обратимые процессы стремятся к равновесию, при котором скорости прямого и обратного процессов уравниваются, в результате чего соотношение компонентов во взаимодействующих системах остается неизменным до тех пор, пока не изменятся условия протекания процесса. При изменении таких технологических параметров, как температура, давление, концентрация реагирующих веществ, равновесие нарушается и процесс может протекать в том или ином направлении вновь до наступления равновесия. Количественно состояние равновесия описывается законом действующих масс (ЗДМ): *при постоянной температуре и наличии равновесия отношение произведения действующих масс продуктов реакции к произведению действующих масс исходных веществ есть величина постоянная*, называемая константой равновесия K.

При вычислении K можно применять парциальные давления компонентов p_i, концентрации C_i или число молей N_i. Соответственно получают K_p; K_C; K_N. Рассмотрим выражения для констант равновесия на примере реакции синтеза:

$$aA + bB \rightleftarrows dD \pm \Delta H, \qquad \text{(a)}$$

где a, b, d — стехиометрические коэффициенты; ΔH — тепловой эффект реакции при постоянном давлении ($q_p = -\Delta H$). Подобного рода реакцию можно рассматривать как модельную, поскольку она типична для таких процессов, как окисление SO_2 и CO; абсорбция многих газов (SO_3, SO_2, CO_2) водой; синтез NH_3 и HCl; получение спиртов, высокомолекулярных соединений и т. п.

Если вещества A, B и D — газы, то

$$K_p = \frac{p_D^{*d}}{p_A^{*a}\, p_B^{*b}} = \Big|_{T=\mathrm{const}}^{\mathrm{const}}, \qquad \text{(III.1)}$$

где p_i^* — равновесные парциальные давления i-го компонента.

Если за действующую массу принять равновесные концентрации, то

$$K_C = \frac{[D]^{*d}}{[A]^{*a}\,[B]^{*b}} = \Big|_{T=\mathrm{const}}^{\mathrm{const}}, \qquad \text{(III.1a)}$$

а если равновесные числа молей, то

$$K_N = \frac{N_D^{*d}}{N_A^{*a} N_B^{*b}} = \left|\begin{matrix}\text{const}\\ T=\text{const}\end{matrix}\right. . \qquad (III.1б)$$

Константы равновесия K_p, K_C и K_N связаны между собой простыми соотношениями:

$$K_p = K_C\ (RT)^{\Delta n}, \qquad (III.2)$$

$$K_p = K_N P^{\Delta n}, \qquad (III.2а)$$

где T — абсолютная температура; R — молярная газовая постоянная; P — общее давление газовой смеси; Δn — изменение числа молей газообразных веществ, участвующих в реакции.

Так, для реакции (а)

$$\Delta n = d - (a + b). \qquad (III.3)$$

Если в реакции применяется большой избыток одного из реагирующих веществ (например, концентрация воды при гидролизе; парциальное давление кислорода при обжиге на воздухе и т. п.), то концентрацию (парциальное давление) этого избыточного компонента можно считать величиной постоянной. Тогда выражение для константы равновесия, например для модельной реакции (а) при избытке компонента В, будет иметь вид

$$K_p' = K_p p_B^{*b} = \frac{p_D^{*d}}{p_A^{*a}} = \left|\begin{matrix}\text{const}\\ T=\text{const}\end{matrix}\right. . \qquad (III.4)$$

Аналогичные рассуждения справедливы и для гетерогенного равновесия. В гетерогенных системах обратимыми называют *такие процессы, в которых возможен самопроизвольный переход вещества или энергии из одной фазы в другую в обоих направлениях.* Как правило, все гетерогенные взаимодействия происходят на поверхности раздела фаз. Поэтому до тех пор, пока существует, например, твердая фаза в каком-либо гетерогенном превращении, «концентрация» ее поверхности остается практически постоянной и в виде некоторой поправки входит в константу равновесия. Например, для реакции

$$CO_2\ (г) + C\ (т) \rightleftarrows 2CO\ (г)$$

$$K_p = \frac{p_{CO}^{*2}}{p_{CO_2}^{*}} = \left|\begin{matrix}\text{const}\\ T=\text{const}\end{matrix}\right. . \qquad (III.5)$$

Расчет константы равновесия осуществляют либо по экспериментальным данным, или же, чаще всего, через нормальное химическое сродство

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p, \qquad (III.6)$$

или

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_C, \qquad (III.7)$$

где ΔG_T^0 и ΔF_T^0 — свободные энергии при постоянных давлении и объеме или изобарно- и изохорно-изотермические потенциалы соответственно.

Поскольку

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \qquad (III.8)$$

где ΔS_T^0 — изменение энтропии системы в ходе химического превращения, то, решая совместно уравнения (III.6) и (III.8), получим выражение для

$$\lg K_p = \frac{T\Delta S_T^0 - \Delta H_T^0}{19,1T}, \qquad (III.9)$$

где $19,1 = R \cdot 2,3 = 8,31 \cdot 2,3$.

Для большого числа химических превращений константы равновесия при стандартных условиях приведены в справочниках физико-химических величин в виде таблиц или номограмм.

Влияние основных параметров технологического режима на равновесие определяется принципом Ле Шателье, выражающим второй закон термодинамики. Согласно принципу Ле Шателье в *системе, выведенной внешним воздействием из состояния равновесия, самопроизвольно происходят изменения, стремящиеся вернуть систему к новому состоянию равновесия.*

Рассмотрим приложения принципа Ле Шателье к равновесию (а). Пусть в этой реакции все компоненты газообразны и $\Delta n < 0$, т. е. она протекает с уменьшением газового объема. К внешним факторам, которые могут сместить равновесие, относятся: 1) концентрация реагирующих веществ; 2) температура; 3) давление.

Концентрация влияет в соответствии с законом действующих масс, т. е. в соответствии с выражением для константы равновесия (III.1) или (III.2). Для смещения равновесия вправо нужно уменьшать концентрацию продукта реакции D и увеличивать концентрацию исходного вещества, чтобы повысить равновесную степень превращения.

Влияние температуры на состояние равновесия определяется знаком теплового эффекта реакции. Если $\Delta H > 0$ (эндотермическое превращение), повышение температуры вызовет увеличение константы равновесия, т. е. равновесие смещается в прямом направлении. Если $\Delta H < 0$ (экзотермические процессы), то с ростом температуры K_p уменьшается, что объясняется смещением равновесия в сторону исходных веществ.

Давление влияет на равновесие только тогда, когда в реакции участвуют газообразные вещества и если $\Delta n \neq 0$. Если объем и температура в системе неизменны, то

$$V\Delta P = \Delta nRT, \qquad (III.10)$$

т. е.

$$\Delta P \sim \Delta n. \qquad (III.11)$$

Если $\Delta n > 0$, то повышение давления смещает равновесие в сто-

рону исходных веществ, т. е. равновесный выход (x_p) понижается; если $\Delta n < 0$, то повышение давления ведет к увеличению x_p.

Применяя принцип Ле Шателье к гетерогенному экзотермическому процессу абсорбции какого-либо компонента из газовой смеси жидкостью, можно видеть, что равновесная степень абсорбции газового компонента будет увеличиваться при понижении температуры и повышении общего давления, а также при уменьшении концентрации абсорбированного вещества в жидкой фазе. Уменьшение концентрации абсорбированного вещества может быть достигнуто выводом продукта из зоны абсорбции осаждением его в виде твердых кристаллов.

Растворимость твердых веществ зависит от теплового эффекта процесса растворения. Если он эндотермический, то с ростом температуры их растворимость увеличивается согласно принципу Ле Шателье.

Наиболее простой мерой скорости и глубины протекания процесса служит выход продукта, который применительно к гетерогенным процессам называют также степенью извлечения компонента из одной фазы в другую; применяют также название — «коэффициент полезного действия» (КПД) гетерогенного процесса.

Выход продукта выражают в зависимости от условий степенью превращения, равновесным выходом и фактическим выходом.

Степенью превращения, или степенью конверсии, называют отношение фактически полученного продукта $G_ф$ к максимальному или теоретическому количеству $G_м$, которое можно было бы получить из данного исходного вещества, т. е.

$$x = G_ф/G_м. \tag{III.12}$$

Для химических реакций максимальное количество продукта является стехиометрическим, т. е. определяется по уравнению реакции с учетом количества того исходного вещества, которое имеется в недостатке. Для процессов межфазной массопередачи (сорбции, десорбции, испарения, конденсации и др.) за максимальное принимается все количество продукта, которое имеется в отдающей фазе (например, в газе при адсорбции). Применительно к химическим реакциям степень превращения часто определяют как отношение количества основного исходного вещества, фактически превращенного в продукт, к общему его количеству. Если в формулу (III.12) вместо $G_ф$ подставить количество продукта, полученное в момент равновесия G_p, то выход продукта будет называться равновесным x_p:

$$x_p = G_p/G_м. \tag{III.13}$$

Для необратимых процессов $x_p = 1$, для обратимых равновесный выход или равновесная степень превращения всегда меньше единицы ($x_p < 1$), поскольку равновесие наступает при неполном превращении реагирующих компонентов в продукты реакции.

Обычно равновесный выход определяют по известной константе равновесия, с которой он связан в каждом конкретном случае опре-

деленным соотношением. Так, например, для газовой реакции типа A + B ⇄ D (например, $CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2$)

$$K_p = p^*_D/(p^*_A\, p^*_B)\,. \qquad (III.14)$$

Если общее давление смеси P, то доля каждого компонента в смеси p_A/P, p_B/P и P_D/P. В состоянии равновесия равновесная доля конечного продукта (равновесная степень превращения) $p^*_D/P = x_p$, а исходных веществ для смеси стехиометрического состава — $p^*_A/P = p^*_B/P = {}^1/_2(1 - x_p)$. Подставив значения парциальных давлений в (III.14), получим

$$K_p = \frac{4x_p}{(1 - x_p)^2 P}\,, \qquad (III.15)$$

т. е. с ростом давления равновесная степень превращения увеличивается так, что константа равновесия остается величиной постоянной.

Аналогичным образом можно показать, что для реакции типа A + B ⇄ 2D (например, $Cl_2 + H_2 \rightleftarrows 2HCl$)

$$K_p = \frac{4x_p^2}{(1 - x_p)^2}\,. \qquad (III.16)$$

Способы увеличения выхода. Выход продукта можно изменить, сместив равновесие реакции в обратимых процессах, воздействием таких факторов, как температура, давление, концентрация.

Из уравнений (III.15) и (III.16) видно, что в первом случае реакция идет с уменьшением объема и в соответствии с принципом Ле Шателье равновесная степень превращения увеличивается с повышением давления, а во втором случае объем реакционной смеси не меняется и выход продукта не зависит от давления.

Влияние температуры на равновесный выход, так же как и на величину константы равновесия, определяется знаком теплового эффекта реакции.

Для оценки влияния концентрации на выход удобнее пользоваться так называемым выходом от теоретического или фактическим выходом $x_ф$, который наиболее точно характеризует обратимый технологический процесс, являясь мерой его скорости.

Фактическим выходом называется отношение фактически полученного продукта $G_ф$ к количеству его, которое получалось бы в состоянии равновесия G_p. Выход выражают в долях единицы или процентах:

$$x_ф = \frac{G_ф}{G_p}\,100 = \frac{G_ф}{G_м x_p}\,100. \qquad (III.17)$$

Выход продукта, или степень превращения, можно учитывать как по всем исходным веществам, претерпевающим те или иные превращения, так и по одному какому-либо реагирующему веществу. Рассмотрим, как вычисляется выход от теоретического или степень превращения для необратимой реакции:

$$aA + bB \rightarrow dD \qquad (б)$$

1. Если исходные вещества А и В взяты в стехиометрических соотношениях, то степень превращения будет

$$x = x_{\text{ф}} = \frac{G_{D_{\text{ф}}}}{G_A + G_B} = \frac{G_{D_{\text{ф}}}}{G_{A_0} + G_{B_0} + G_{D_{\text{ф}}}}, \qquad (III.18)$$

где G_A и G_B — количества исходных веществ; G_{A_0} и G_{B_0} — количества исходных веществ, оставшихся в реакционной смеси после реакции, т. е. на выходе из аппарата; $G_{D_{\text{ф}}}$ — количество полученного продукта.

Однако для вычисления $x_{\text{ф}}$ в газовых или жидких гомогенных системах необязательно знать массовые количества реагентов, а можно воспользоваться концентрациями оставшихся исходных веществ и продуктов в образовавшейся смеси. Количество любого вещества G в данном объеме v равно произведению концентрации этого вещества C на объем, т. е.

$$G_{A_0} = C_{A_0} v, \quad G_{B_0} = C_{B_0} v, \quad G_{D_{\text{ф}}} = C_{D_{\text{ф}}} v.$$

Таким образом, измерив концентрацию реагирующих веществ C_{A_0} и C_{B_0}, а также концентрацию получающегося продукта $C_{D_{\text{ф}}}$ на выходе из аппарата, можно представить степень превращения как отношение массовых концентраций:

$$x_{\text{ф}} = \frac{C_{D_{\text{ф}}}}{C_{A_0} + C_{B_0} + C_{D_{\text{ф}}}}. \qquad (III.19)$$

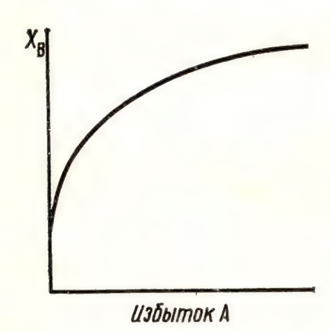


Рис. 12. Влияние избытка одного из компонентов на выход продукта по другому компоненту (P, T, τ = const)

2. Если в необратимой реакции (б) взят избыток какого-либо вещества против теоретического, допустим А, то при прочих равных условиях увеличивается выход по веществу В и уменьшается по веществу А. Данным свойством пользуются в инженерной практике, если из двух реагирующих веществ одно — В — является дорогостоящим или дефицитным, а другое — А — дешевым и легкодоступным. Увеличивая концентрацию дешевого вещества А в зоне реакции, добиваются более полного использования дорогого вещества В, т. е. повышают выход готового продукта по В (рис. 12). Выходы по А и по В для реакции (б) рассчитываются по уравнениям

$$x_A = x_{\text{ф}A} = \frac{G_{D_{\text{ф}}}}{G_A + G'_B} \quad \text{и} \quad x_B = x_{\text{ф}B} = \frac{G_{D_{\text{ф}}}}{G'_A + G'_B}, \qquad (III.20)$$

где G'_B рассчитано по стехиометрическому соотношению на основе фактического расхода вещества А; G'_A рассчитано по фактическому количеству вещества В.

Если рассматривается реакция синтеза в газовой фазе, то вместо массовых количеств в формулах (III.20) подставляют парциальные давления или объемные концентрации соответствующих газов.

3. Для обратимой реакции

$$aA + bB \rightleftarrows dD$$

при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ выход от теоретического больше степени превращения, так как количество продукта реакции в состоянии равновесия

$$G_{D_p} < G_A + G_B;$$

$$x_ф = \frac{G_{D_ф}}{G_{D_p}} = \frac{G_{D_ф}}{(G_A + G_B)\, x_p}. \qquad (III.21)$$

Таким образом, можно вывести уравнение для определения выхода по реакции любого вида. Выход, как правило, зависит от очень многих параметров, т. е. является нелинейной функцией многих переменных:

$$x = \varphi(T,\ P,\ \tau,\ C_A,\ C_B,\ C_D,\ \ldots), \qquad (III.22)$$

поэтому теоретическое определение выхода трудно. Выход готового продукта вычисляют на основе практических данных и применяют эту величину для сравнительной оценки нескольких одинаковых производств, осуществляемых по разным технологическим схемам или на различных предприятиях.

Выход готового продукта наряду с расходными коэффициентами (т. е. расходом сырья на единицу массы готового продукта) и себестоимостью продукции характеризует степень совершенства того или иного технологического процесса и в основном определяет его экономику. Чем ближе выход к единице, чем ближе расходные коэффициенты к стехиометрическим, тем совершеннее организовано производство и, следовательно, тем лучше его экономические показатели.

Для ряда производственных процессов, кинетика которых еще недостаточно изучена, выход продукта является единственной мерой скорости и полноты протекания процесса.

4. Скорость технологических процессов

Скорость технологического процесса определяет производительность аппаратов и их количество в технологической схеме. Скорость технологического процесса обусловливается сочетанием скоростей прямой, обратной и побочных реакций, скоростью диффузии исходных веществ в зону реакции и продуктов химического превращения из реакционной зоны, а также интенсивностью подвода (отвода) теплоты к взаимодействующим веществам. Эффективность тепловых и диффузионных составляющих в основном определяется типом и конструкцией реактора, в котором осуществляется данный технологический процесс. Следует помнить, что скорость технологического

процесса не может быть выше скорости химической реакции, зависящей от природы реагирующих веществ, температуры, применяемых катализаторов и т. п., и лишь в пределе может стремиться к ней. Уровень приближения в основном и определяется конструкцией аппарата.

В соответствии с законом действующих масс степень превращения (выход) x и общее количество продукта G, получаемого во времени, изменяются по восходящей логарифмической кривой, представленной на рис. 13. Нисходящая кривая показывает изменение во времени скорости u и движущей силы процесса ΔC. Количества образующихся продуктов G_1 и G_i, а соответственно и приращение выхода Δx_1 и Δx_i за равные промежутки времени τ_1 и τ_i в начале и в конце процесса изменяются во много раз. Суммарная скорость процесса изменяется от u_1 вначале до незначительной величины u_i при приближении к равновесию. Естественно, что на практике нецелесообразно осуществлять процесс с такой малой скоростью. Поэтому все обратимые процессы стараются проводить вдали от равновесия. Практически скорость процесса рассчитывается через константу скорости процесса k или на основе фактического выхода продукта.

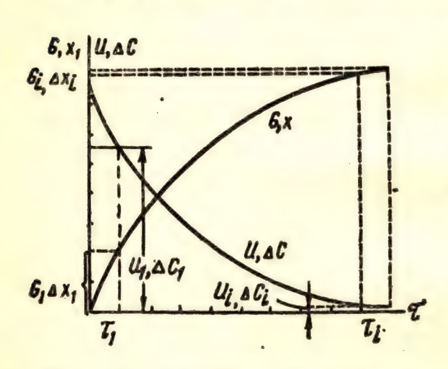


Рис. 13. Кинетика процесса в соответствии с законом действующих масс (P, T = const):

G — общее количество полученного продукта; x — выход продукта; u — скорость процесса; ΔC — движущая сила процесса; τ — время

Если кинетическое уравнение (основная формула скорости) процесса известно, то для количественной оценки интенсивности работы реакторов и для технологического расчета производственных процессов лучше пользоваться константой скорости процесса k, которая в гетерогенных процессах называется *коэффициентом массопередачи*. Коэффициент массопередачи измеряется обычно в килограммах вещества, перешедшего из одной фазы в другую через 1 м² поверхности раздела реагирующих фаз за 1 ч при разности действительной и равновесной концентраций, равной 0,1 МПа (1 атм $\simeq$ $\simeq$ 0,1 МПа) (или 1 кг на 1 м³ газовой или жидкой фаз). Следовательно, размерность k кг/(м² · ч · Па) или кг·м³/(м² · ч · кг) = м/ч. Константа скорости процесса не зависит от времени τ и концентрации реагирующих веществ C, а является лишь функцией температуры T.

Основные формулы скорости процесса. В общем виде скорость технологического процесса можно охарактеризовать изменением во времени нарастающего количества целевого продукта, концентрации его или убывающего количества или концентрации одного из исходных веществ. При этом количества могут быть выражены в единицах объема или массы, а концентрации — в долях или процентах, в молях на единицу объема или массы, в парциальных давлениях.

Часто для математического описания скорости применяют изменение во времени степени превращения (выхода продукта). Если количество продукта или его концентрация во времени изменяются линейно, что справедливо для условий полного смешения (см. с 81), то за время от τ_1 до τ_2 массовое количество целевого продукта и его концентрация увеличиваются соответственно от G_1 до G_2 и от C_1 до C_2. Тогда скорость процесса можно представить как

$$u_G = \frac{G_2 - G_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta G}{\Delta\tau} \text{ или } u_C = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta\tau}. \quad \text{(III.23)}$$

Если отсчет времени начинается от $\tau_0 = 0$, а $G_1 = 0$ и $C_1 = 0$, то $u_G = G/\tau$, $u_C = c/\tau$. В том случае, если изменение G и C во времени происходит нелинейно, истинная скорость процесса в любой момент времени определяется как

$$u_G = \frac{dG}{d\tau} \text{ и } u_C = \frac{dC}{d\tau}. \quad \text{(III.24)}$$

Скорость процесса можно выразить также изменением степени превращения x, т. е.

$$u = \frac{dx}{d\tau}. \quad \text{(III.25)}$$

Как уже отмечалось, выражение для истинной скорости процесса во многом определяется типом реактора, в котором осуществляется тот или иной технологический процесс.

В связи с тем, что химические реакторы подробно рассматриваются в следующей главе, здесь отметим, что для общего понимания вопроса о скорости технологических процессов достаточно иметь представление о реакторах непрерывного и периодического действия, проточных реакторах, близких по свойствам к аппаратам вытеснения (т. е. без перемешивания веществ), и реакторах смешения (с энергичным перемешиванием реагентов).

Поэтому рассмотрим основные формулы скорости процесса лишь в общем виде.

1. Для гомогенных превращений и гетерогенных процессов при неизвестной поверхности соприкосновения фаз

$$u = kv\Delta C \text{ или } u = k\Delta C. \quad \text{(III.26)}$$

2. Для гетерогенных процессов, т. е. при фазовом переходе веществ, когда известно значение поверхности раздела, скорость процесса выражается аналогично уравнению Ньютона для теплопередачи:

$$u = kF\Delta C, \quad \text{(III.27)}$$

где k —константа скорости процесса; ΔC —движущая сила процесса; F — поверхность соприкосновения реагирующих фаз в гетерогенной системе; v — реакционный объем.

Константа, или коэффициент, скорости процесса представляет собой сложную величину. Она зависит

не только от химических свойств реагирующих веществ, но и от их физических характеристик, конструкции аппарата, гидродинамических условий проведения процесса (скоростей потоков, степени перемешивания), диффузии реагирующих веществ и продуктов реакции. Если в гомогенных процессах при хорошем перемешивании диффузия протекает очень быстро и практически не влияет на суммарную скорость, то в гетерогенных системах диффузия, как правило, — самая медленная стадия, определяющая общую скорость всего процесса. Поэтому константа скорости процесса в этом случае определяется как

$$k = D/\delta, \tag{III.28}$$

где D — коэффициент диффузии; δ — толщина диффузионного слоя, зависящая от многих переменных.

Если процесс протекает в переходной области, то константа скорости процесса должна учитывать и диффузионные (D), и кинетические (k_1) этапы, так что

$$k = \frac{k_1 D/\delta}{k_1 + D/\delta} = \frac{k_1 D}{D + k_1\delta}, \tag{III.29}$$

т. е. возникают дополнительные торможения процесса.

Поэтому технологи в гетерогенных системах стремятся по возможности перевести процессы из диффузионной или переходной области в кинетическую, применяя интенсивное перемешивание реагентов.

Значения или формулы для вычисления k можно найти в некоторых справочниках. В большинстве же случаев для определения k необходимо проведение специальных экспериментов.

Движущая сила процесса ΔC определяется для гомогенных реакций как произведение концентраций реагирующих веществ в данный момент. Так, например, для синтеза

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

скорость прямой реакции можно выразить формулой

$$\vec{u}_1 = \vec{k} C_{I_2} C_{H_2}, \tag{III.30}$$

где C_{I_2}, C_{H_2} — текущие концентрации I_2 и H_2 в газовой смеси; $\vec{k}$ — константа скорости прямой реакции.

Тогда скорость процесса синтеза иодоводорода можно представить в виде

$$u = \vec{u}_1 - \overleftarrow{u}_2 = k\Delta C, \tag{III.31}$$

где $\Delta C = C_{I_2} C_{H_2}$ — движущая сила процесса; k — константа скорости процесса, которая может быть много меньше $\vec{k}$ вследствие диффузионных торможений; $\overleftarrow{u}_2$ — скорость обратной реакции.

Для расчетов движущая сила выражается через начальные концентрации реагирующих веществ и степень их превращения. При

приближении к состоянию равновесия движущую силу рассчитывают не по полным концентрациям реагирующих веществ, а по разности действительной C и равновесной C^* концентраций данного компонента т. е. как $(C - C^*)^n$, где n — порядок реакции.

Для массопередачи в данный момент времени движущая сила процесса рассчитывается как

$$\Delta C = C - C^*, \tag{III.32}$$

где C — действительная концентрация компонента в передающей фазе (например, в газовой фазе при абсорбции); C^* — равновесная концентрация в передающей фазе (например, при абсорбции — парциальное давление поглощаемого компонента над раствором).

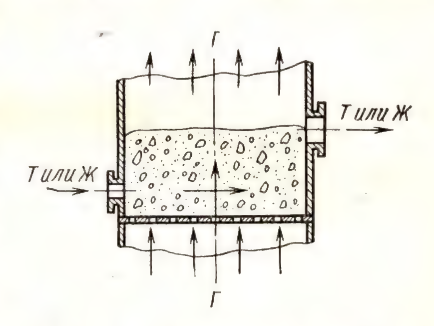


Рис. 14. Перекрестный ток во взвешенном слое (в системе Г — Ж или Г — Т)

Конкретный вид формулы для определения движущей силы процесса также во многом зависит от конструкции аппарата и, в частности, от перемешивания реагирующих компонентов. Если в реакторах без перемешивания (идеальное вытеснение) или с незначительным перемешиванием концентрация реагирующих веществ или ΔC изменяется во времени по логарифмическому закону (рис. 13), то в аппаратах с хорошим перемешиванием (полное смешение) концентрация реагирующих веществ и продуктов реакции близка к постоянной во всех точках реакционного пространства. Поэтому уравнение (III.32) применимо для определения движущей силы процесса в аппаратах полного смешения. Вычисление же ΔC по уравнению (III.32) для аппаратов идеального вытеснения невозможно, так как C и C^* в ходе процесса непрерывно меняются по логарифмическому закону. Изменение концентрации компонентов различно в прямоточных, противоточных и перекрестных процессах; соответственно различны и формулы для вычисления движущей силы процесса. Применительно к газожидкостной гетерогенной системе направление движения реагирующих фаз в аппарате, например, с перекрестным током показано на рис. 14.

Характер изменения движущей силы процесса при прямо- и противотоке изображен на рис. 15. Движущая сила процесса $\Delta C = C - C^*$ при прямотоке изменяется неравномерно по времени, которое определяется длиной пути совместного движения реагентов в аппарате. Для данного случая время пребывания определяется высотой насадки башни H (время пропорционально высоте). Значение ΔC велико на входе в аппарат и стремится к нулю на выходе. Таким образом, и скорость процесса при прямотоке различна в различных точках аппарата. При противотоке движущая сила процесса в ходе его изменяется меньше. Если для прямотока при одном и том же значении

ΔC в конце процесса $C_к^* < C_к$, то при противотоке $C_к^* > C_к$, а это значит, что при противотоке выход продукта значительно больше. Поэтому на практике всегда стремятся осуществить процесс по принципу противотока. Прямоток же применяют вынужденно. Так, при распылении мелкоизмельченного твердого материала или жидкости в потоке взаимодействующего с ними газа всегда получается прямо-

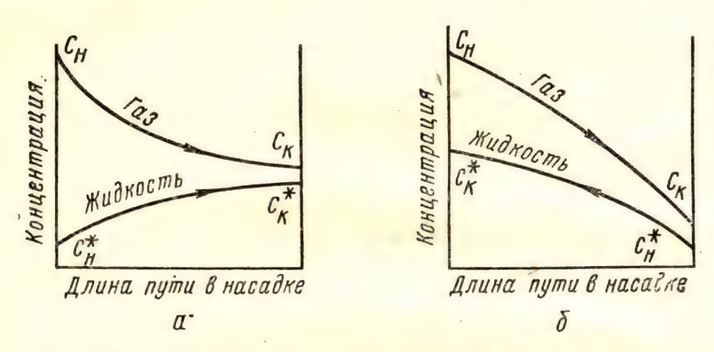


Рис. 15. Изменение концентраций при абсорбции газового компонента жидкостью при прямотоке (*а*) и противотоке (*б*):

$C_н$, $C_к$ — начальная и конечная концентрация абсорбируемого компонента в газе; $C^*_н$, $C^*_к$ — начальная и конечная равновесные концентрации абсорбируемого компонента над его раствором

ток, но при этом обеспечивается большая поверхность соприкосновения фаз. Примеры таких процессов встречаются при изучении производства серной кислоты, в крекинге нефтепродуктов и т. п. Сушку огнеопасных материалов также осуществляют в прямоточных сушильных аппаратах, так как при противотоке высушенный материал будет соприкасаться с горячими газами, что может вызвать воспламенение и даже взрыв.

Как видно из рис. 15, концентрация реагирующих веществ при прямо- и противотоке изменяется в течение процесса по логарифмическим кривым. Соответственно средняя движущая сила процесса $\Delta C_{ср}$ вычисляется как средняя логарифмическая из начальной $\Delta C_н$ и конечной $\Delta C_к$ движущих сил по формуле

$$\Delta C_{ср} = \frac{\Delta C_н - \Delta C_к}{2{,}3 \lg \frac{\Delta C_н}{\Delta C_к}}. \qquad (III.33)$$

Для процесса абсорбции формула (III.33) принимает вид:

а) при прямотоке

$$\downarrow\downarrow \Delta C_{ср} = \frac{(C_н - C_н^*) - (C_к - C_к^*)}{2{,}3 \lg \frac{C_н - C_н^*}{C_к - C_к^*}}, \qquad (III.34)$$

б) при противотоке

$$\uparrow\downarrow\Delta C_{ср} = \frac{(C_н - C_к^*) - (C_к - C_н^*)}{2{,}3 \lg \dfrac{C_н - C_к^*}{C_к - C_н^*}}. \quad (III.35)$$

При перекрестном токе концентрация в абсорбирующей фазе изменяется по логарифмическому закону, а концентрация в газе изменяется и по высоте, и по сечению аппарата. Поэтому закономерность изменения движущей силы при перекрестном токе очень сложная и может быть определена по приближенным формулам. Например, для абсорбции

$$\Delta C_{ср} = \frac{(C_н - C_н^*) - (C_н - C_к^*)}{2{,}3 \lg \dfrac{C_н - C_н^*}{C_н - C_к^*}} - \frac{C_н - C_к}{2}. \quad (III.36)$$

При массопередаче в системах Г—Т, Г—Ж и Ж—Ж формулы для расчета движущей силы процесса аналогичны (III.33) — (III.36). Процессы с перекрестным током протекают наиболее интенсивно вследствие одновременного увеличения ΔC, F и k по сравнению с противоточным процессом.

В аппаратах с хорошим перемешиванием для необратимых процессов средняя движущая сила $\Delta C_{ср}$ равна движущей силе на выходе из аппарата, т. е. $\Delta C_{ср} = \Delta C_к$. В свою очередь $\Delta C_к$ можно определить как произведение конечных концентраций реагирующих компонентов в соответствующих степенях. Для модельной реакции (а) (см. с. 45), протекающей лишь в прямом направлении

$$\Delta C_к = (C_{A_к})^a (C_{B_к})^b, \quad (III.37)$$

где $C_{A_к}$ и $C_{B_к}$ — концентрации компонентов А и В на выходе из реактора.

Для обратимых реакций $\Delta C_к$ определяется как произведение разностей концентраций реагирующих компонентов на выходе из реактора и равновесных концентраций C_A^* и C_B^* при данных условиях. Для обратимой реакции (а)

$$\Delta C_к = \left(C_{A_к} - C_A^*\right)^a \left(C_{B_к} - C_B^*\right)^b. \quad (III.38)$$

Равновесные концентрации определяются из уравнения (III.1а) как

$$C_A^* = \sqrt[a]{\frac{1}{K}\,\frac{(C_D^*)^d}{(C_B^*)^b}} \quad и \quad C_B^* = \sqrt[b]{\frac{1}{K}\,\frac{(C_D^*)^d}{(C_A^*)^a}}. \quad (III.39)$$

П о в е р х н о с т ь   с о п р и к о с н о в е н и я взаимодействующих веществ в гетерогенной системе определяется гидродинамичес-

кими условиями процесса. При сильном перемешивании поверхность соприкосновения в системах Г—Т и Ж—Т в пределе равна поверхности всех твердых частиц, омываемых газом или жидкостью. В системах Г—Ж и Ж—Ж (несмешивающиеся) при сильной их турбулизации определение истинной поверхности соприкосновения невозможно.

Если действительную поверхность соприкосновения взаимодействующих фаз трудно определить, то при расчетах в формулу (III.27) подставляют условную величину, численно равную, например, площади сечения аппарата, площади всех его полок, поверхности насадки, омываемой жидкостью, и т. п. При этом константа скорости процесса также становится условной величиной.

Способы увеличения скорости процесса. Одной из основных задач технолога является использование всех путей для увеличения скорости технологического процесса или, что то же, интенсивности работы аппарата. Формулы (III.26) и (III.27) показывают, что для повышения скорости процесса необходимо увеличивать определяющие параметры ΔC, F и k. Как правило, существует всегда несколько путей их увеличения, поэтому стремятся выбрать наиболее рациональный путь, требующий для данного конкретного процесса наименьших производственных затрат.

Увеличение константы скорости процесса (коэффициента массопередачи) может достигаться, в основном, тремя путями: 1) повышением температуры взаимодействующей системы; 2) применением катализаторов для процессов, протекающих в кинетической области; 3) усилением перемешивания реагирующих масс (турбулизацией системы) в процессах, лимитируемых межфазным переносом.

1. Повышение температуры сильно увеличивает константу скорости реакций и в значительно меньшей степени увеличивает коэффициент диффузии. Поскольку константа скорости процесса является величиной результирующей и определяется значениями констант скоростей прямой, обратной и побочных реакций, а также коэффициентов диффузии, то при увеличении температуры до некоторого предела k возрастает. Предельная температура повышения k определяется величиной, при которой скорость обратной или побочных реакций начинает приобретать существенное значение.

Для большинства процессов, протекающих в кинетической области, зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \qquad (III.40)$$

которое в расчетах обычно дают в логарифмическом виде:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,3RT}, \qquad (III.41)$$

или

$$\lg k = A - \frac{B}{T}, \qquad (III.42)$$

или преобразуют для двух различных температур:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2{,}3R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right], \qquad (III.43)$$

где k, k_1 и k_2 — константы скорости реакции при соответствующих абсолютных температурах: T, T_1, T_2; e — основание натуральных логарифмов; E — энергия активации, т. е. та минимальная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы произошло взаимодействие, Дж/моль; R — молярная газовая постоянная, Дж/(моль·град).

Таким образом, при известных значениях E и k_1 можно определить k_2 при любой другой температуре T_2 в пределах постоянства E и затем вычислить температурный коэффициент скорости реакции. При известном температурном коэффициенте по уравнению (III.43) можно рассчитать энергию активации. Однако температурный коэффициент не постоянен и существенно уменьшается с повышением температуры.

Как видно из уравнений (III.40) и (III.42), скорость прямой реакции с повышением температуры должна все время увеличиваться. Тем не менее на практике не всегда можно беспредельно увеличивать температуру процесса для его интенсификации.

Так, для всех обратимых экзотермических процессов с повышением температуры снижается равновесный выход продукта и при некоторой температуре кинетика процесса вступает в противоречие с термодинамикой его (несмотря на повышение скорости прямого процесса выход ограничивается равновесием) (рис. 16).

При низких температурах действительный выход x определяется скоростью прямого процесса $\vec{u}_1(k_1)$ и поэтому растет с повышением температуры T. При высоких температурах скорость обратного процесса $\overleftarrow{u}_2(k_2)$ увеличивается быстрее, чем u_1, и выход x, ограниченный равновесием, снижается с увеличением T. Для данных условий процесса имеется оптимальная температура $T_{опт}$, которой соответствует наибольшая суммарная скорость процесса $u = \vec{u}_1 - \overleftarrow{u}_2$ и максималь-

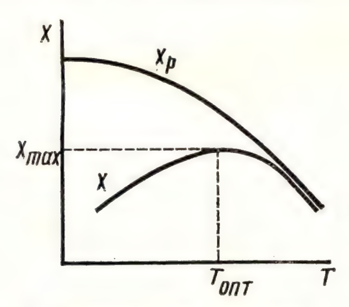


Рис. 16. Зависимость выхода продукта от температуры для экзотермической обратимой реакции (P, T, τ = const)

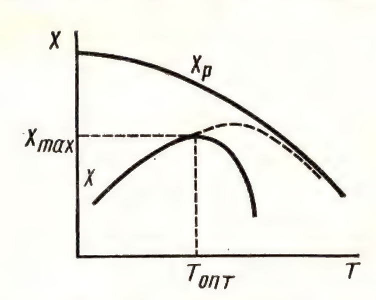


Рис. 17. Зависимость выхода продукта от температуры для процесса, сопровождающегося побочными реакциями (P, T, τ = const)

ный выход продукта x_{max}. Такой характер имеют кривые процессов окисления диоксида серы, синтеза аммиака и многие другие.

Иногда, особенно в технологии органических веществ, суммарная скорость процесса проходит через максимум (рис. 17) при температуре, меньшей, чем для равновесных процессов (см. рис. 16), так как при повышении температуры происходят все в большей степени побочные реакции в ущерб основной. В этом случае максимальная степень превращения x_{max} меньше той, которая была бы возможна при ограничении условиями равновесия (пунктирная ветвь). Такой характер имеют кривые процессов синтеза метанола, высших спиртов и многих других.

Кроме того, повышение температуры ограничивается термостойкостью реагентов и конструкционных материалов, из которых изготовлены реакторы. Учитывая все ограничения, в аппаратах устанавливается экономически рациональная температура, которая, как правило, ниже оптимальной технологической.

2. Положительные катализаторы ускоряют химические реакции заменой одностадийного процесса, требующего большой энергии активации, многостадийным, с меньшей энергией активации. Поскольку катализаторы не ускоряют диффузионные этапы, они применяются для процессов, идущих лишь в кинетической области.

3. Перемешивание увеличивает константу скорости процесса за счет замены молекулярной диффузии конвективной. При этом снижаются диффузионные торможения, препятствующие взаимодействию компонентов. Таким образом, перемешивание целесообразно применять для процессов, протекающих в диффузионной области, причем интенсификацию перемешивания ведут до тех пор, пока k не перестанет зависеть от коэффициента диффузии, т. е. до перехода процесса из диффузионной области в кинетическую.

В гомогенных процессах перемешивание выравнивает концентрации в реакционном объеме, усиливает и увеличивает число столкновений реагирующих молекул. В гетерогенных системах перемешивание заменяет медленную молекулярную диффузию, которой определяются суммарная скорость процесса, на более быструю конвективную. При этом в ламинарном сравнительно толстом слое, разделяющем взаимодействующие фазы, возникают участки турбулентности — завихрения, вследствие чего ускоряется перенос реагирующих компонентов.

Кроме того, перемешивание, как правило, увеличивает поверхность взаимодействующих фаз и тем самым также ускоряет протекание реакции.

Увеличение движущей силы процесса может достигаться: 1) увеличением концентрации взаимодействующих компонентов в исходных материалах (сырье); 2) увеличением давления; 3) отводом продуктов реакции из реакционного объема; 4) смещением равновесия при изменении температуры и давления.

Движущая сила процесса во всех случаях выражается через разности действительных C и равновесных C^* концентраций реагирую-

щих веществ ($C - C^*$). Поэтому увеличение движущей силы процесса может осуществляться или повышением C, или уменьшением C^*, или одновременным соответствующим изменением обеих величин.

1. Увеличение концентрации взаимодействующих компонентов в исходном сырье повышает ΔC. Способ увеличения концентрации взаимодействующих компонентов в исходном сырье зависит от агрегатного состояния материала. Увеличение полезного составляющего в твердом сырье называется обогащением, а в жидком или газообразном — концентрированием (см. с. 23).

2. Увеличение давления в системе с участием газовой фазы по существу равносильно повышению концентрации газового компонента. Повышенное и высокое давление применяется, если дальнейшее увеличение концентрации невозможно или нерационально, например в синтезе аммиака, производствах азотной кислоты, метанола и т. п.

Рассмотрим влияние давления на движущую силу процесса. Если реакция необратима или протекает вдали от равновесия, например по модели

$$aA + bB = dD,$$

то движущая сила процесса, выраженная через парциальные давления реагентов, будет

$$\Delta p = p_A^a \, p_B^b. \qquad (III.44)$$

При общем давлении смеси P и доле в ней компонентов A и B соответственно N_A и N_B парциальные давления их

$$p_A = N_A P \quad \text{и} \quad p_B = N_B P. \qquad (III.45)$$

Уравнение скорости процесса

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k' P^{a+b}. \qquad (III.46)$$

Следовательно, скорость газовой реакции пропорциональна общему давлению смеси в степени, равной порядку реакции (рис. 18). Из уравнения (III.46) и рис. 18 видно, что наиболее сильно увеличивается скорость реакций высоких порядков.

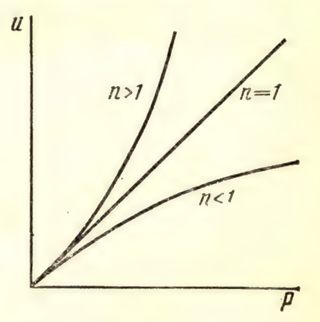


Рис. 18. Влияние давления на скорость газофазных реакций различного порядка n

Для гетерогенных процессов адсорбции, абсорбции, конденсации и т. п. движущая сила процесса, а следовательно, и скорость его прямо пропорциональны давлению газа:

$$u = k'FP. \qquad (III.47)$$

3. Отвод продуктов реакции из зоны взаимодействия увеличивает суммарную скорость реакции $u = \overrightarrow{u_1} - \overleftarrow{u_2}$ за счет

уменьшения $\overleftarrow{u}_2$ или увеличивает движущую силу процесса в результате снижения равновесной концентрации C^*. Этот способ применяется главным образом в гомогенных процессах. Из газовой смеси конечный продукт может быть удален конденсацией или избирательной абсорбцией или адсорбцией. Для этого во многих процессах газовую смесь, состоящую из продукта реакции и исходных компонентов, выводят из реакционной аппаратуры и после выделения готового продукта снова возвращают в процесс. К таким циклическим (круговым) процессам относятся, например, синтезы аммиака и спиртов.

В гомогенных жидких смесях выделение и отвод продуктов реакции может производиться при помощи кристаллизации, испарения или адсорбции на твердом поглотителе.

4. Смещение равновесия изменением температуры и давления является одним из самых распространенных технических приемов увеличения движущей силы процесса.

Во всех случаях сорбции газового компонента технологи стремятся повысить давление и понизить температуру, так как при этом повышается фактическая концентрация компонента в смеси и снижается его равновесная концентрация. При десорбции (испарении) газообразного вещества из жидкого и твердого сорбента, наоборот, повышают температуру и снижают давление вплоть до создания глубокого вакуума.

Увеличение поверхности соприкосновения фаз в гетерогенных системах также является распространенным приемом повышения скорости технологических процессов. В зависимости от вида гетерогенной системы (Г—Ж, Г—Т, Ж—Т, Ж—Ж, Т—Т) поверхность соприкосновения фаз можно увеличить самыми разнообразными способами, которые в основном определяют тип и конструкцию аппарата.

Для увеличения поверхности соприкосновения фаз во всех системах стремятся развить поверхность тяжелой фазы—твердой в системах Г—Т, Ж—Т и жидкой в системе Г—Ж. Развитие поверхности твердой фазы достигается в первую очередь измельчением сырья или увеличением пористости кусков или гранул (зерен) твердого материала. В последнем случае сильно развивается так называемая внутренняя поверхность твердых частиц или поверхность пор, причем эта внутренняя поверхность может в сотни раз превышать наружную поверхность зерна.

Далее необходимо перемешивать твердый материал с газом или жидкостью, для чего используются механические и пневматические мешалки, сопла или форсунки для распыления мелкозернистых материалов, применяется метод фильтрующего и взвешенного (кипящего) слоя.

Для развития поверхности жидкой фазы в системах Г—Ж применяют насадки, орошаемые жидкостью, разбрызгивание жидкости в потоке газа, барботаж газа через жидкость и создание взвешенного слоя жидкости в потоке газа в виде подвижной пены. Сходные спосо-

бы применяются и для создания большой поверхности соприкосновения в системе Ж—Ж.

Основные способы создания хороших условий контакта фаз в гетерогенных процессах с участием твердой фазы можно разделить на четыре класса.

1. Перемешивание твердого материала на полках механическими мешалками. При этом материал размещается в аппарате на полках и омывается сверху газом или жидкостью. Такими аппаратами в системе газ — твердое были обжиговые печи сернокислотного производства и цветной металлургии, а в системе твердое — жидкость — ацетиленовый генератор. Для расчета поверхности соприкосновения реагирующих фаз в таких реакторах условно принимают общую площадь всех полок аппарата.

2. Перемешивание твердого измельченного материала в потоке (в объеме) газа или жидкости. Аппараты для создания таких условий перемешивания обычно представляют собой полые камеры или сосуды, в которые тяжелая фаза вдувается под давлением более легкой через специальные сопла или форсунки, и химическое превращение веществa осуществляется в турбулентном потоке газа или жидкости, который и обеспечивает интенсивное смешение фаз. Перемешивание в системе Ж—Т может осуществляться также при помощи механических или пневматических мешалок. В этих случаях поверхность соприкосновения реагирующих компонентов достигает максимальной величины, равной общей (суммарной) поверхности всех твердых частиц, участвующих в превращении.

3. Пропускание потока газа или жидкости через неподвижный слой кусков или гранул твердого материала, лежащего на колосниках или решетках. При этом происходит фильтрация газа или жидкости и потому такой слой называется *фильтрующим*. Аппараты с фильтрующим слоем, как правило, просты по устройству, надежны в работе и широко распространены в промышленности. К основным типам аппаратов, работающих по принципу фильтрующего слоя, относятся колосниковые топки, шахтные и камерные печи, а также контактные аппараты. В реакторах фильтрующего слоя отсутствует интенсивное перемешивание и кинетические кривые имеют монотонный характер (см. рис. 13), а скорость процесса может быть определена по уравнениям (III.24) — (III.27).

Поверхность взаимодействия фаз в фильтрующем слое меньше суммарной поверхности всех твердых частиц на величину, определяемую поверхностью соприкосновения соседних частиц друг с другом. Кроме того, в фильтрующем слое отсутствует перемешивание фаз и таким образом нет «обновления» поверхности твердого материала. Поэтому фильтрующий слой оказывается малоэффективным во многих гетерогенных процессах, особенно протекающих в диффузионной области. Для интенсификации диффузионных процессов стремятся применять другие виды перемешивания.

4. Перемешивание во взвешенном (кипящем, псевдоожиженном) слое. Взвешенный слой образуется при пропускании снизу вверх потока газа или жидкости через слой твердого зернистого материала

с такой скоростью, при которой частицы взвешиваются, начинают перемещаться, пульсировать или плавать в потоке более легкой фазы, как бы «кипеть». Поэтому в системах Г—Т такой слой называют еще и кипящим. Скорость легкой фазы подбирается таким образом, чтобы частицы тяжелой фазы не покидали пределов реакционного аппарата.

В этом случае, как и при перемешивании в объеме или в потоке, поверхность взаимодействия фаз является величиной, максимальной для данной степени измельчения материала. В то же время концентрация твердой фазы здесь выше, чем в аппаратах с распылением в объеме, поэтому в аппаратах со взвешенным слоем в системе газ — твердое достигается наивысшая интенсивность работы. Поверхность твердых частиц полностью омывается турбулентным потоком газа или жидкости. Скорость диффузионных процессов при этом резко возрастает. Поэтому взвешенный слой очень эффективен во многих гетерогенных технологических процессах.

Основные способы увеличения поверхности соприкосновения реагирующих фаз в системе Г—Ж также можно разделить на четыре класса.

1. Развитие поверхности жидкой фазы распределением жидкости в виде тонкой пленки по поверхности специальных приспособлений, называемых насадками. Аппараты, в которых осуществляется такой вид взаимодействия газов и жидкостей, называются насадочными башнями или колоннами. Насадочные башни распространены в производствах серной, азотной, соляной и других кислот, некоторых солей, при химической переработке топлива, в органическом синтезе и т. п. Для расчетов поверхность соприкосновения фаз принимается равной поверхности насадки, покрытой пленкой жидкости. Массопередача в таких аппаратах называется пленочной, поскольку протекает на поверхности жидкой пленки.

2. Развитие поверхности жидкой фазы диспергированием или распылением, разбрызгиванием ее в полом аппарате пневматическим или механическим способом. Соответствующие аппараты называются башнями с разбрызгиванием или распылением жидкости. Общая поверхность раздела фаз равна сумме поверхностей всех капель жидкости. Массообмен здесь происходит на поверхности капли, поэтому такую массопередачу называют капельной.

3. Развитие поверхности взаимодействия реагирующих фаз за счет диспергирования газа в объеме жидкости. Этот метод увеличения поверхности называется барботажем, так как газ барботирует (пробулькивает) в виде пузырей через слой жидкости в аппаратах с ситчатыми полками или колпачковыми тарелками. Иногда такие аппараты называют барботерами. Поверхность раздела фаз равна поверхности всех пузырьков и определяется периметром барботажа или площадью всех отверстий в решетках или тарелках. Массообмен в этих аппаратах происходит на поверхности газовых пузырей и поэтому массопередачу называют пузырьковой.

4. Создание взвешенного слоя подвижной пены пропусканием газа снизу вверх через слой жидкости, так же как это наблюдается

при псевдоожижении твердого материала. При этом также происходит взвешивание жидкости в потоке газа в виде пленок, струй и капель и интенсивное перемешивание их с пузырьками и струями газа. Газожидкостная система представляет собой слой подвижной (турбулентной) пены. Поверхность соприкосновения фаз характеризуется так называемой удельной поверхностью пены, которая является сложной функцией, зависящей от многих факторов и, как правило, определяемой экспериментальным путем.

Взвешенный слой может быть создан также и в системе двух несмешивающихся жидкостей, когда более легкая жидкость пропускается снизу вверх через слой более тяжелый.

Развитие поверхности соприкосновения фаз в системе Ж—Ж часто достигается применением пневматических и механических мешалок. Смешение твердых измельченных материалов может осуществляться во вращающихся барабанах и механических смесителях. Вращающиеся барабаны широко применяются для обновления поверхности взаимодействующих фаз также в системах Г—Т, Ж—Т, Г—Ж.

5. Технологические схемы

Производство химических продуктов складывается из ряда химических и физических процессов, которые могут происходить последовательно или одновременно (параллельно) в одних и тех же аппаратах. Совокупность всех аппаратов, составляющих производство химического продукта, называют химико-технологической системой (ХТС). Взаимосвязь между аппаратами ХТС описывается математической моделью, которая представляет собой систему уравнений, отражающих влияние технологического режима (концентраций, температур и других параметров режима) в предыдущих аппаратах на скорость процесса или режим работы в последующих. На основе математических моделей осуществляются автоматизированные системы управления производством (АСУ). Последовательное описание или изображение процессов и соответствующих им аппаратов, т. е. химико-технологической системы, называется *технологической схемой производства*. Технологические схемы производства делятся на два типа: 1) с открытой цепью (разомкнутые); 2) циклические (замкнутые, круговые).

Схемы с открытой цепью применяют в производствах, в которых по условиям равновесия основного химико-технологического процесса возможно достижение высоких степеней превращения (обычно $x \to 1$) без выделения продукта из реакционной смеси.

Схема с открытой цепью состоит из аппаратов, через которые реагирующие компоненты проходят один раз. Если степень превращения в одном аппарате невелика, то включают в схему последовательно несколько однотипных аппаратов. Примером процесса с открытой цепью по газовой фазе может служить технологическая схема отделения (участка цеха) кислотной абсорбции нитрозных газов в производстве разбавленной азотной кислоты, которая приведена на рис. 19. Степень абсорбции оксидов азота в каждой башне относительно не-

велика, но в шести последовательных башнях суммарная степень извлечения оксидов азота из газов достигает приблизительно 92%. Оставшиеся нитрозные газы поглощаются щелочью в последующих башнях. Подобные технологические схемы применяются в производствах серной и соляной кислот, некоторых минеральных солей и т. п.

Химико-технологические системы, в которых равновесный выход в основном процессе невелик, осуществляют по циклической схеме с выделением продукта после каждого прохода смеси через реакционную зону.

Циклическая схема предусматривает многократное возвращение в один и тот же аппарат реагирующих масс или одной из фаз в гетерогенном процессе вплоть до достижения заданной степени превращения. Типичным примером циклической схемы могут служить современный синтез аммиака (рис. 20), синтезы спиртов, моторного топлива и т. п. Эти синтезы характеризуются тем, что при осуществляемых в настоящее время основных параметрах технологического

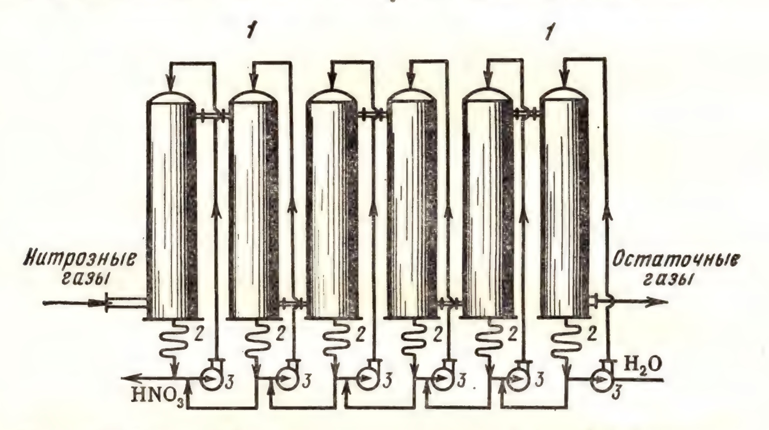


Рис. 19. Схема абсорбции нитрозных газов водой в производстве азотной кислоты:

1 — абсорбционные башни; *2* — кислотные холодильники; *3* — циркуляционные насосы

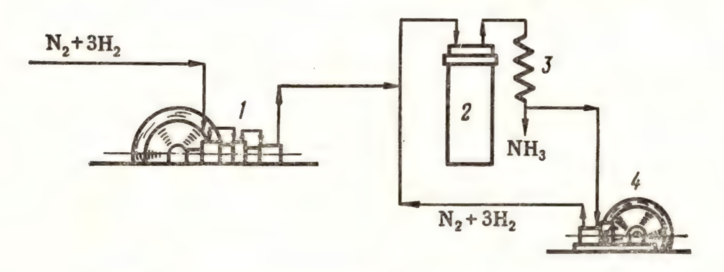


Рис. 20. Циркуляционная схема синтеза аммиака:

1 — компрессор; *2* — колонна синтеза; *3* — холодильник—конденсатор; *4* — циркуляционный насос

режима (температуры, давления, активность катализатора) по условиям равновесия экзотермических реакций за один проход через реактор достигается малая степень превращения исходных веществ в целевой продукт. После выделения полученного продукта путем конденсации или абсорбции реакционная смесь вновь возвращается в реактор и таким образом циркулирует до превращения исходных компонентов близкого к полному. К циркулирующей смеси добавляется такое количество свежего сырья, которое равно расходу его на получение продукта за один цикл.

В настоящее время циклические схемы приобретают особое значение, поскольку, с одной стороны, обеспечивают более высокую степень использования сырья, что улучшает экономические показатели процесса, а с другой — в окружающую среду выбрасывается значительно меньшее количество вредностей, что очень важно с экологической точки зрения.

Во многих системах, основанных на гетерогенных процессах, применяют комбинированные технологические схемы, в которых одна из реагирующих фаз последовательно проходит аппараты, а другая совершает многократную циркуляцию через некоторые аппараты системы. Например, абсорбционно-десорбционные системы очистки газовых смесей от сероводорода, диоксида серы и диоксида углерода работают по схеме с открытой цепью (прямоточно) в отношении газовой фазы и циклически — по жидкой фазе (см., например, рис. 19).

В современных мощных химико-технологических системах (в том числе в производстве аммиака, метанола, серной кислоты) приобретает большое значение наиболее полная утилизация теплоты химических реакций для нагревания поступающего сырья (газов и жидкостей) до температуры начала реакции или для получения товарного водяного пара. Столь же большое значение имеет рациональное использование теплоты сжигания топлива для компенсации эндотермических процессов, а также электрической энергии на транспортировку газов и жидкостей.

С целью рационального использования энергии в технологические схемы включают разнообразные теплообменники, котлы-утилизаторы, газовые турбины и другое энерготехнологическое оборудование, т. е. получается энерготехнологическая схема. Теплообменные элементы часто располагают внутри реактора или в единой компоновке с реактором в виде энерготехнологического агрегата.

6. Технологические расчеты

Регулируя параметры технологического режима, инженер-технолог управляет действующим производством, добиваясь наиболее рационального использования сырья, максимального выхода готового продукта и наибольшей производительности реакционной аппаратуры.

В еще большей степени эти знания необходимы при организации новых химических производств, которые разрабатываются или с использованием опыта действующих производств, или же в результате

научных исследований. При организации нового производства необходимо произвести расчеты, которые в основном можно подразделить на технологические, выполняемые инженерами-технологами, конструктивные, которые выполняют инженеры-конструкторы, и технико-экономические, разрабатываемые инженерами-экономистами. Но поскольку любой химико-технологический процесс связан с потреблением электрической энергии, воды, пара, воздуха на сантехнические нужды (например, общеобменная вентиляция) и, кроме того, любое производство размещается в соответствующих зданиях и сооружениях, то наряду с перечисленными специальностями в проектировании производств участвуют инженеры-электрики, сантехники, строители и др. Все эти расчеты с соответствующими чертежами и схемами составляют проект нового технологического производства.

Проектирование любого производства, как правило, осуществляется в две стадии. На первой стадии — в проектном задании — выбираются и обосновываются место строительства и метод производства, источники и расходы сырья и энергоресурсов, разрабатывается принципиальная технологическая схема, производится расчет основных процессов и аппаратов, определяются производственные штаты, строительные объемы и себестоимость готовой продукции. На этой стадии проектирования основу составляют технологические и технико-экономические расчеты. Завершающим этапом первой стадии проектирования является расчет экономики процесса. Если в результате расчета выяснится, что процесс оказался неэкономичным, проектирование начинают сначала, отыскивая способы улучшения экономических показателей.

После всестороннего рассмотрения и утверждения проектного задания в соответствующих инстанциях приступают ко второй, завершающей стадии проектирования. Вторая стадия — рабочие чертежи — выполняется детально по всем разделам, и проектная документация поступает непосредственно на строительную площадку, где осуществляется строительство зданий и сооружений, а также монтаж технологического оборудования, коммуникационных линий и средств автоматизации.

Когда промышленность располагает большим опытом в выпуске данной продукции, а для ее получения имеется несколько, примерно равнозначных способов производства, проектирование также осуществляется в две стадии. Первая стадия в этом случае — технико-экономический доклад (ТЭД) — выполняется, в основном, экономистами и преследует цель — на основе всестороннего экономического анализа различных способов производства выбрать наиболее целесообразный для данного района, с учетом обеспеченности его сырьем, энергией, рабочей силой, подъездными путями и т. п. Поскольку проектные организации имеют богатый опыт в проектировании подобных производств, то второй стадией проектирования могут быть непосредственно рабочие чертежи.

В том случае, когда создается совершенно новое производство, сведения о котором получены только по результатам исследования, и опыта проектирования подобных производств нет, проектирование

может осуществляться в три стадии. Тогда после проектного задания проектная организация выпускает технический проект более полный, чем проектное задание, но не включающий в себя варианты, рассмотренные в технико-экономическом докладе или проектном задании.

Технологические расчеты, как правило, начинаются с выбора метода производства, поскольку в задании на проектирование обычно указывается общая мощность будущего завода или цеха. При выборе метода производства проводится сравнительная оценка существующих методов с точки зрения качества получаемой продукции, расхода сырья и энергии, уровня механизации и автоматизации процесса, санитарно-технических условий труда, наличия побочных продуктов и отходов производства. Решающую роль в окончательном выборе того или иного метода играет экономика процесса. Если технологический процесс организован по непрерывной схеме так, что сырье расходуется достаточно полно, нет отходов производства, готовый продукт получается с большим выходом, все операции механизированы, а заданный режим поддерживается автоматически, то и экономические показатели этого процесса оказываются высокими. Поэтому технологи всегда стремятся к выбору именно такого совершенного метода производства. При этом широко используются новейшие достижения науки и техники. Выбор метода производства предполагает также и выбор основных параметров технологического режима, т. е. применения катализаторов, перемешивания и т. п.

После выбора метода производства технолог приступает к составлению технологической схемы процесса, которая включает в себя все основные аппараты и коммуникации между ними, а также транспортные линии подачи сырья и готовой продукции. Технологическая схема составляется с учетом опыта работы аналогичных аппаратов на других производствах и последних достижений в области машино- и приборостроения. В основу нового производства всегда закладываются самые прогрессивные, интенсивные, высокопроизводительные аппараты, имеющие к тому же большой срок службы, простые в обслуживании и выполненные по возможности из легкодоступных, дешевых конструкционных материалов.

Составив технологическую схему производства и определив основные направления потоков сырья, полупродуктов или полуфабрикатов, а также готовой продукции, приступают к составлению материального и энергетического балансов.

Материальный и энергетический балансы. Чтобы охарактеризовать тот или иной технологический процесс, составляют материальный и энергетический балансы. Составление материального и энергетического балансов производят при проектировании новых производств, а также для анализа работы существующих.

Материальный баланс — вещественное выражение закона сохранения массы вещества, согласно которому во всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, получившихся в результате реакции. Применительно к материальному балансу любого технологического процесса это озна-

чает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию — *приход*, равна массе всех веществ, получившихся в результате ее, — *расходу*.

Материальный баланс — зеркало технологического процесса. Чем подробнее изучен процесс, тем более полно можно составить материальный баланс. Материальный баланс составляют по уравнению основной суммарной реакции с учетом параллельных и побочных реакций. Поскольку на практике приходится иметь дело не с чистыми веществами, а с сырьем сложного химического и механического состава, для составления материального баланса приходится учитывать массу всех компонентов. Для этого пользуются данными анализов.

Предположим, что технологический процесс основан на химической реакции, которая протекает по схеме

$$m\mathrm{M} + f\mathrm{F} + d\mathrm{D} \rightarrow e\mathrm{E} + l\mathrm{L} + \Delta H_{\text{х.р}}, \qquad \text{(a)}$$

где M, F, D — исходное сырье; E и L — основной и побочный продукты соответственно; m, d, f, e, l — стехиометрические коэффициенты; $\Delta H_{\text{х.р}}$ — тепловой эффект химической реакции.

Материальный баланс чаще всего составляют на единицу массы готового (основного) продукта. Это значит, что для получения G_E кг основного продукта необходимо израсходовать G_M, G_F и G_D кг сырья. При этом неизбежно получается G_L кг побочного продукта. Тогда уравнение материального баланса будет

$$G_\mathrm{M} + G_\mathrm{F} + G_\mathrm{D} = G_\mathrm{E} + G_\mathrm{L} + G_\text{п}, \qquad \text{(III.48)}$$

где $G_\text{п}$ — непроизводительные затраты сырья и готового продукта, которые обусловлены неполнотой химических превращений, а также механическими потерями при транспортировке и хранении сырья и готового продукта.

Для расчета G_E и G_L применяют кинетические уравнения типа (III.26), (III.27), (III.46). Как правило, все материальные расчеты сводятся в общую таблицу.

Энергетический баланс составляют на основе закона сохранения энергии, в соответствии с которым *в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна*. Обычно в химико-технологических процессах составляется тепловой баланс. Применительно к тепловому балансу закон сохранения энергии может быть сформулирован следующим образом: *приход теплоты в данном цикле производства должен быть точно равен расходу ее в этом же цикле*. При этом должна быть учтена вся теплота, подводимая в аппарат и выделяющаяся (поглощающаяся) в результате химической реакции или физического превращения; теплота, вносимая каждым компонентом, как входящим в процесс или аппарат, так и выходящим из него, а также теплообмен с окружающей средой.

Тепловой баланс, как и материальный, выражают в виде формул, таблиц и диаграмм. В уравнение теплового баланса входят следующие величины:

1) $Q_\text{ф}$ — физическая теплота материалов, поступающих в процесс

или аппарат, которая в некоторых справочниках называется *теплосодержанием материалов*; 2) $Q_р$ — теплота, выделяющаяся в результате химической реакции; 3) $Q_{ф.п}$ — теплота, выделяющаяся в результате физических превращений вещества (физической абсорбции, адсорбции, кристаллизации и т. п.); 4) $Q_о$ — теплота, подводимая в аппарат (или процесс) извне, например обогрев. Перечисленные величины составляют статьи прихода.

Расход теплоты составляют следующие величины:

1) $Q'_ф$ — физическая теплота продуктов, выходящих из аппарата или процесса; 2) $Q'_р$ — теплота, которая затрачивается на эндотермическую реакцию; 3) $Q'_{ф.п}$ — теплота, поглощающаяся в результате физических превращений (плавление, испарение, десорбция и т. п.); 4) $Q_п$ — потери теплоты в окружающее пространство.

Таким образом, полное уравнение теплового баланса, составленное для одновременного протекания процессов с выделением ($Q_р$, $Q_{ф.п}$) и поглощением ($Q'_р$, $Q'_{ф.п}$) теплоты, принимает вид

$$Q_ф + Q_р + Q_{ф.п} + Q_0 = Q'_ф + Q'_р + Q'_{ф.п} + Q_п. \qquad (III.49)$$

Определение каждой из величин уравнения (III.49) является одной из главных задач при расчете технологического процесса и проектировании химической аппаратуры.

Теплоту, вносимую с материалом, обычно подсчитывают по уравнению

$$Q_ф = G\bar{c}\bar{T}, \qquad (III.50)$$

где G — масса материала; $\bar{c}$ — средняя теплоемкость материала; T — температура.

Теплоемкости чистых веществ, участвующих в процессе для данной температуры t°C (или TK), можно вычислить по формуле

$$c_p = a + bT + cT^2 + \cdots, \qquad (III.51)$$

где a, b, c — коэффициенты, которые приводятся в соответствующей справочной литературе.

На практике приходится иметь дело не с чистыми веществами, а со смесями. Теплоемкость смеси может быть подсчитана по закону аддитивности. Для простых твердых веществ в большинстве случаев справедливы правила, по которым атомные теплоемкости элементов одинаковы и при стандартных условиях близки к 27 Дж/(моль · К)*, а молярные теплоемкости равны сумме атомных теплоемкостей, входящих в молекулу элементов.

Тепловой эффект реакции, например, протекающей по уравнению (а), в стандартных условиях можно определить по закону Гесса как разность между энтальпиями образования всех продуктов реакции

---

* Исключение составляют элементы H, B, C, O, F, Si, P, S, для которых атомные теплоемкости соответственно равны 14,4; 13,9; 7,5; 14,6; 20,9; 20,2; 22,6; 16,8 Дж/(моль · К).

и энтальпиями образования всех исходных (начальных) веществ:

$$(\Delta H^0_{\text{х. р}})_{298} = \sum_{i=1}^{k} (n_i \Delta H^0)_{\text{к}} - \sum_{i=1}^{m} (n_i \Delta H^0)_{\text{н}} = e\Delta H^0_E + l\Delta H^0_L -$$

$$- \left(m\Delta H^0_M + f\Delta H^0_F + d\Delta H^0_D\right). \qquad (III.52)$$

Изобарные энтальпии образования различных веществ из элементов при стандартных условиях приводятся в специальных таблицах или диаграммах, в которых они отнесены к одному молю вещества. В качестве стандартных условий приняты температура 25°С, давление 0,1 МПа (1 атм) и для растворенных веществ концентрация 1 моль на 1 кг растворителя. Газы и растворы при этом предполагаются идеальными.

Стандартные таблицы можно использовать и для определения теплоты перехода из одного агрегатного состояния вещества в другое, а также для определения теплоты таких физических превращений, как абсорбция, адсорбция, десорбция и т. п. При отсутствии табличных данных или расчетных формул необходимые константы рассчитывают опытным путем.

Для определения теплового эффекта реакции при заданной температуре обычно пользуются уравнением Кирхгофа, которое в интегрированной форме имеет вид

$$(\Delta H^0_{\text{х.р}})_T = (\Delta H^0_{\text{х.р}})_{298} + \int_{298}^{T} \Delta c_p (T)\, dT, \qquad (III.53)$$

где

$$\Delta c_p (T) = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \cdots \qquad (III.54)$$

изменение теплоемкости системы в ходе химической реакции.

Для реакции (а) в соответствии с уравнением (III.51) коэффициенты α, β и γ определяются как:

$$\alpha = ea_E + la_L - (ma_M + fa_F + da_D), \qquad (III.55)$$

$$\beta = eb_E + lb_L - (mb_M + fb_F + db_D), \qquad (III.56)$$

$$\gamma = ec_E + lc_L - (mc_M + fc_F + dc_D). \qquad (III.57)$$

Совместным решением уравнений (III.53) и (III.54) рассчитывают тепловой эффект реакции при заданной температуре:

$$(\Delta H^0_{\text{х.р}})_T = (\Delta H^0_{\text{х.р}})_{298} + \alpha (T - 298) +$$

$$+ \frac{1}{2} \beta (T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \gamma (T^3 - 298^3) + \cdots . \qquad (III.58)$$

Если энергетический баланс для процесса, описываемого реакцией (а), составлен на 1 т основного продукта реакции E, то

$$Q_{\text{р}} = \frac{(\Delta H^0_{\text{х.р}})_T}{e} \frac{10^3}{M_E}, \qquad (III.59)$$

где M_E — молярная масса вещества E, кг.

Подвод теплоты в аппарат (обогрев) Q_0 можно учитывать по потере теплоты теплоносителем, например для греющей воды

$$Q_0 = Gc\,(T_н - T_к), \tag{III.60}$$

для пара

$$Q_0 = Gr, \tag{III.61}$$

или по формуле теплопередачи через греющую поверхность

$$Q_0 = k_т F\,(T_г - T_х)\,\tau, \tag{III.62}$$

где $T_н$ и $T_к$ — начальная и конечная температура воды соответственно; r — теплота парообразования; $k_т$ — общий коэффициент теплопередачи; F — поверхность, через которую осуществляется теплопередача; $T_г$ — температура греющего вещества; $T_х$ — температура нагреваемого (холодного) материала; τ — время теплопередачи.

Потери теплоты в окружающее пространство рассчитывают по уравнению (III.62).

По данным материального и теплового балансов определяются также часовые потоки сырья, готовой продукции, побочных материалов и отходов производства: часовые расходы воды, теплоносителей, электроэнергии. Затем приступают к расчету аппаратуры; выбирают также транспортные линии и в основном габариты производственных зданий, складов сырья и готовой продукции.

ГЛАВА IV
ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Любые химические продукты получают в последовательно соединенных между собой транспортными приспособлениями аппаратах различной конструкции и разного назначения. Среди аппаратов технологической системы можно всегда выделить вспомогательные, в которых осуществляются подготовительные операции — измельчение, растворение, осушка или увлажнение, нагрев или охлаждение, промывка и т. п., а также аппараты, в которых происходит собственно химическое превращение, т. е. основная технологическая операция для данного цеха или его отделения. Такие аппараты называют р е а к т о р а м и.

Таким образом, *химическим реактором называется аппарат, в котором осуществляются химико-технологические процессы, сочетающие химические реакции с массопереносом (диффузией).*

Например, в печном отделении сернокислотного цеха реактором является печь обжига серы или колчедана; в контактном отделении — контактный аппарат и т. д.

Вспомогательные аппараты обычно расположены в технологической схеме как до реактора, так и после него. Основное назначение аппаратов, предшествующих реактору, заключается в подготовке сырья к реакции, а аппаратов, расположенных за реактором, — раз-

делении продуктов реакции, концентрировании их или очистки от вредных примесей.

Иногда и вспомогательные операции (подогрев, измельчение, растворение, испарение, конденсация и т. п.), и собственно химическое превращение могут происходить в одном и том же аппарате.

Правильность выбора конструкции реактора, материала, из которого он изготовлен, совершенство средств автоматизации, удобство и надежность в эксплуатации в значительной степени определяют эффективность всего технологического процесса.

1. Требования, предъявляемые к химическим реакторам

Многообразие химических и физических явлений, лежащих в основе разнохарактерных технологических процессов, выдвигает самые различные требования к химическим реакторам. Однако все без исключения реакторы должны удовлетворять следующим основным требованиям: 1) обеспечивать большую производительность; 2) давать возможно более высокую степень превращения при максимальной селективности процесса; 3) иметь малые энергетические затраты на транспортировку и перемешивание реагентов; 4) быть достаточно простыми в устройстве и дешевыми, для чего при изготовлении реакторов необходимо использовать черные металлы, недорогие изделия силикатной промышленности, недефицитные пластмассы и т. п.; 5) наиболее полно использовать теплоту экзотермических реакций и теплоту, подводимую извне, для осуществления эндотермических процессов; 6) быть надежными в работе, по возможности наиболее полно механизированными и обеспечивать автоматическое регулирование процесса.

Однако перечисленные требования носят часто противоречивый характер. Например, увеличение степени превращения приводит к снижению производительности аппарата, а высокие механизация и автоматизация — к его удорожанию. Поэтому необходимо обеспечить такую совокупность выполнения требований, которая бы привела к наивысшей экономической эффективности работы реактора. Для этого учитывается вклад каждого из показателей в общий экономический эффект работы аппарата. Так, производительность химического реактора П рассчитывают по уравнению

$$П = vV_{к}C_{п}\rho_{п} = \frac{G}{\tau}, \qquad (IV.1)$$

или

$$П = vV_{н}C_{и}x\rho_{п}\beta, \qquad (IV.2)$$

где v — реакционный объем аппарата, м^3; $V_{к}$, $V_{н}$ — объемная скорость, рассчитанная на конечный (к) или начальный (н) объемы реакционной (газовой или жидкой) смеси, ч$^{-1}$; $C_{п}$, $C_{и}$ — объемная безразмерная концентрация продукта (п) или основного исходного (и) вещества, т. е. вещества, по которому проводятся кинетические расчеты; $\rho_{п}$ — плотность продукта, кг/м^3; x — степень превращения основного исходного вещества в продукт; G — количество продукта

реакции, кг; τ — время работы реактора, ч; β — коэффициент пересчета объема исходного вещества на объем продукта с учетом стехиометрии.

Интенсивность работы реактора в соответствии с уравнениями (I.2) и (IV.2) можно представить как

$$I = V_{к} C_{и} x \beta \rho_{п}. \tag{IV.3}$$

В аппарате идеального вытеснения степень превращения возрастает по логарифмическому закону. При этом уменьшается концентрация исходных веществ в реакционном пространстве, что в соответствии с законами кинетики снижает скорость реакции, а следовательно, производительность реактора П и его интенсивность I с увеличением времени реакции (рис. 21).

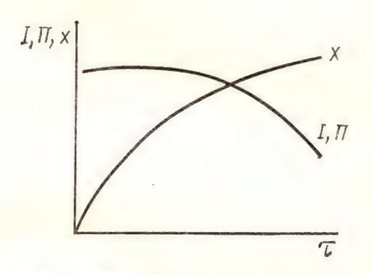


Рис. 21. Изменение производительности П, интенсивности I и степени превращения x во времени для реактора идеального вытеснения

Таким образом, стремление к достижению степени превращения, близкой к равновесной, приводит к существенному уменьшению производительности аппарата.

Требование о малых энергетических затратах находится в противоречии с увеличением производительности и выхода продукта, так как при интенсификации работы реактора энергетические затраты всегда возрастают быстрее, чем выход продукта, и, как правило, быстрее интенсивности работы реактора. Рассмотрим, например, гидравлическое сопротивление аппарата с насадкой или слоем твердого зернистого (кускового) материала (башня с насадкой, контактный аппарат, шахтная печь и т. п.). Общее сопротивление реактора ΔP складывается из сопротивления слоя твердых частиц или насадки потоку жидкости или газа $\Delta P_{с}$, сопротивления распределительной (или поддерживающей) решетки $\Delta P_{р}$, местных сопротивлений $\Delta P_{м}$ — теплообменных устройств, входа газа (жидкости) в реактор, выхода из него и т. п.:

$$\Delta P = \Delta P_{с} + \Delta P_{р} + \Delta P_{м} + \cdots . \tag{IV.4}$$

Обычно наибольшие затраты энергии приходятся на сопротивления неподвижного (фильтрующего) слоя твердого материала и решетки, которые в общем виде можно выразить соотношением

$$\Delta P_{с} = \zeta w^2 \rho H, \tag{IV.5}$$

где ζ — коэффициент гидравлического сопротивления, зависящий от размера и формы насадки или вида распределительной решетки и режима движения легкой фазы, т. е. $\zeta = \mathrm{const}/\mathrm{Re}^m$; w — скорость газа или жидкости в слое или решетке; ρ — плотность газа или жидкости; H — высота слоя твердого материала (насадки).

Производительность аппарата при постоянстве всех остальных

параметров, в том числе и степени превращения, линейно увеличивается с ростом скорости движения материала, т. е.

$$\text{П} = \text{const} \cdot w. \qquad (\text{IV}.6)$$

Сопротивление же движению реагентов в соответствии с (IV.5) и с учетом того, что $\zeta = \text{const}/\text{Re}^m$, растет по закону, близкому к квадратичному, т. е.



$$\Delta P = \text{const} \cdot w^{2-m}. \qquad (\text{IV}.7)$$

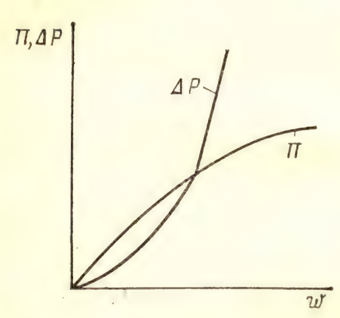


Рис. 22. Зависимость сопротивления аппарата ΔP и его производительности П от линейной скорости жидкости (газа) w_u

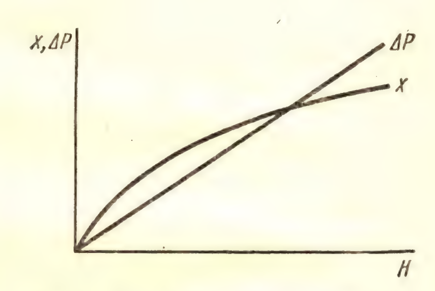


Рис. 23. Зависимость степени превращения x и сопротивления ΔP аппарата от его высоты H

Поэтому линейную скорость движения реагентов целесообразно увеличивать лишь до некоторого предела (рис. 22), определяемого экономическими соображениями (сопоставлением преимущества от увеличения производительности аппарата с затратами энергии на преодоление сопротивления). В отдельных случаях степень превращения может остаться постоянной при увеличении скорости газа, например, для процессов, протекающих во внешнедиффузионной области. Для кинетической области увеличение производительности реактора П (рис. 22) с ростом w в еще большей степени экономически ограничивается повышением линейной скорости потока. С ростом высоты H сопротивление движению реагентов возрастает линейно, т. е.

$$\Delta P = \text{const} \cdot H, \qquad (\text{IV}.8)$$

а степень превращения x — по степенному закону, т. е.

$$x = \text{const} \cdot H^n \ (\text{где } n < 1). \qquad (\text{IV}.9)$$

Поэтому всегда нужно выбирать некоторую оптимальную высоту слоя (рис. 23), устанавливаемую также из экономических соображений.

Противоречиво связаны между собой и другие требования к реакторам. Например, улучшение использования теплоты требует усложнения теплообменных устройств, что повышает стоимость реактора. По этим соображениям окончательный выбор типа реактора

с учетом приведенных требований осуществляется лишь после тщательных комплексных экономических расчетов.

Для осуществления этих расчетов инженер-технолог должен располагать определенными сведениями о кинетике процесса, а также данными об условиях ввода реагентов и вывода продуктов реакции, о характере перемешивания взаимодействующих компонентов, об условиях теплообменных процессов и т. п. Другими словами, необходимо выбрать соответствующий класс реактора, поскольку методы технологического расчета и подбора параметров значительно отличаются для различных классов реакторов.

2. Классификация химических реакторов

Несмотря на значительные различия и специфичность реакторов, предназначенных для осуществления отдельных химических процессов, можно выделить одинаковые для всех реакторов элементы, на основе которых и проводится классификация. Рассмотренная в гл. III классификация химических процессов по ряду признаков в известной степени относится и к реакторам, поскольку эти признаки существенно влияют на тип и конструкцию аппарата. Так, тепловой эффект реакции требует различных теплообменных устройств для отвода или подвода теплоты в реакционный объем. Поэтому деление процессов на экзо- и эндотермические требует выбора и соответствующего химического реактора.

По тем же причинам ракторы так же, как и химические процессы, делят по наивысшей температуре процесса на низко- и высокотемпературные; по применяемому давлению — на аппараты, работающие на высоком, повышенном, нормальном и низком (под вакуумом) давлениях. Реакторы также классифицируют по фазовому состоянию реагентов на аппараты для осуществления гомогенных и различных гетерогенных процессов.

Наиболее важными критериями для классификации химических реакторов являются: 1) непрерывность, или периодичность, операции; 2) режим движения и перемешивания реагентов; 3) температурный режим в реакционном объеме аппарата. Рассмотрим классификацию реакторов по этим признакам.

Непрерывность или периодичность операции. По аналогии с технологическими процессами различают реакторы периодического, непрерывного и полунепрерывного действия.

В *реакторы периодического действия* реагенты загружаются в начале операции. После определенного времени, необходимого для достижения заданной степени превращения, аппарат разгружают. Основные параметры процесса (концентрация реагентов и продуктов реакции, температура, давление и т. п.) изменяются во времени. Среднюю скорость процесса можно измерить производительностью реактора [см. уравнение (IV.1)]. Истинная же скорость сильно и нелинейно меняется в течение периода работы реактора, во-первых, вследствие понижения концентрации исходных реагентов (по логарифмическому закону); во-вторых, вследствие не-

изотермичности процесса (обычно повышение температуры в начале периода и понижение в конце его). На скорость превращения часто сказывается также появление новых фаз в процессе работы такого реактора. Реакторы периодического действия работают, как правило, при сильном перемешивании реагентов, близком к полному смешению, и, соответственно, при одинаковой температуре во всем реакционном объеме в любой момент времени работы.

Реакторы непрерывного действия от пуска до остановки непрерывно (или систематическими порциями) питают исходными веществами и выводят из них продукты реакции. Величина, обратная времени пребывания (времени контакта), называется *объемной скоростью* V, которую можно определить как отношение расхода материала (т. е. объем загружаемого продукта V_p за время τ) к полезному реакционному объему v:

$$V = V_p/v. \quad (IV.10)$$

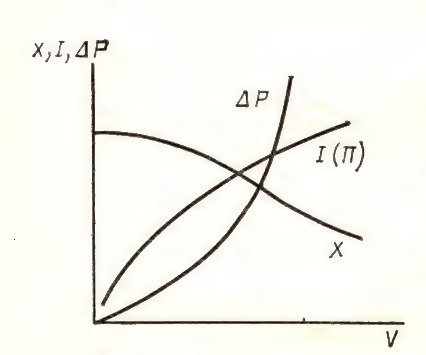


Рис. 24. Зависимость выхода продукта x, сопротивления аппарата ΔP и его интенсивности I от объемной скорости V

Таким образом, объемная скорость может характеризовать производительность непрерывно действующего аппарата.

С ростом объемной скорости для процессов с одномаршрутными реакциями производительность (интенсивность) реактора увеличивается, однако при этом падает степень превращения (выход продукта) и растет сопротивление движению реагентов через аппарат [(см. уравнение (IV.7)], что хорошо видно из рис. 24. Поэтому объемную скорость целесообразно увеличивать лишь до некоторого предела, определяемого также экономическими соображениями.

Реакторы полунепрерывного действия характеризуются тем, что сырье поступает в аппарат непрерывно или определенными порциями через равные промежутки времени, а продукты реакции выгружаются периодически. Возможна и непрерывная выгрузка продукта при периодической подаче сырья. Такие реакторы работают в переходном режиме, основные параметры процесса изменяются во времени.

Режим движения реагентов. По режиму движения реагентов различают два предельных типа реакторов непрерывного действия: идеального вытеснения и полного (идеального) смешения (перемешивания).

Реактор идеального вытеснения характеризуется тем, что реагенты последовательно «слой» за «слоем» без перемешивания ламинарным потоком проходят весь реакционный путь, определяемый, как правило, длиной (высотой) аппарата, которая обычно бывает значительно больше его диаметра. Время пребывания

τ' любого элемента объема равно среднерасходному времени $\tau_{ср}$, определяемому по уравнению

$$\tau' = \tau_{ср} = v/V_р = H/w, \qquad \text{(IV.11)}$$

где v — реакционный объем аппарата; $V_р$ — объемный расход реагентов; H — высота (длина) реакционного пространства; w — фиктивная, рассчитанная на полное сечение скорость потока.

Интенсивность перемешивания реагентов обычно характеризуют диффузионным критерием Пекле:

$$Pe_д = wH/D_э, \qquad \text{(IV.12)}$$

где $D_э$ — эффективный коэффициент диффузии, зависящий от коэффициентов диффузии молекулярной — $D_м$ и турбулентной (конвективной) — $D_т$. В реакторе идеального вытеснения перемешивание отсутствует, т. е. $D_э = 0$ и диффузионный критерий Пекле $Pe = \infty$.

По длине (высоте) изотермического реактора монотонно уменьшаются концентрация реагентов и скорость реакции, так как исходные реагенты расходуются, а выход продукта увеличивается (рис. 25).

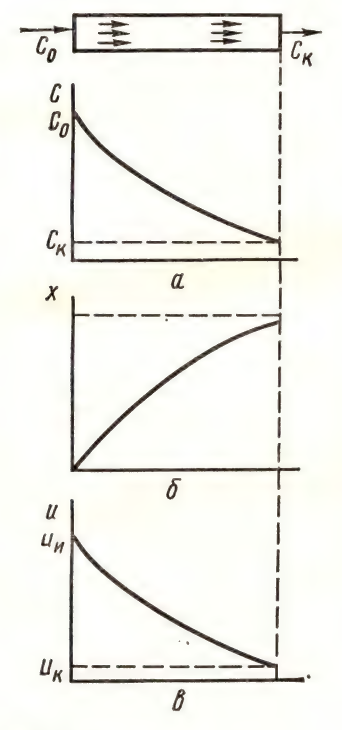


Рис. 25. Изменение концентрации реагентов (а), степени превращения (б) и скорости реакции (в) в реакторе идеального вытеснения

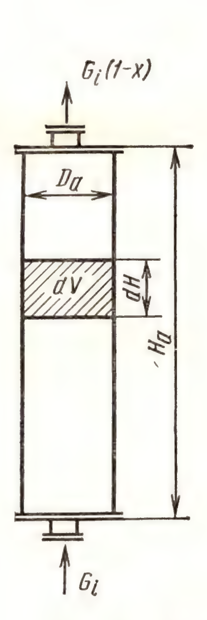


Рис. 26. Модель аппарата идеального вытеснения

Общая кинетическая модель реактора идеального вытеснения (рис. 26) для необратимой реакции

$$aA + \cdots \rightarrow dD$$

когда общая скорость лимитируется скоростью превращения основного исходного вещества A, взятого в недостатке против стехиометрии

$$u = \frac{dC_п}{d\tau} = \frac{a}{d}\ \frac{d\left(C_A^0 x_A\right)}{d\tau}, \tag{IV.13а}$$

а при заданном C_A^0

$$u = C_A^0\ \frac{dx_A}{d\tau} = k_В C_A^n = k_В\ [C_A^0(1 - x_A)]^n, \tag{IV.13б}$$

где $C_п$ — концентрация продукта реакции; C_A^0 — исходная концентрация A; C_A — текущая концентрация A; x_A — степень превращения A; $k_В$ — константа скорости реакции, осуществляемой в режиме вытеснения; n — порядок реакции, как правило, не совпадающий с ее молекулярностью.

Интегрированием уравнения (IV.13б) получают соотношение

$$\tau = \frac{v}{V_р} = C_A^0 \int_0^x \frac{dx_A}{k_В C_A^n} = \frac{1}{k_В\left(C_A^0\right)^{n-1}} \int_0^x \frac{dx_A}{(1 - x_A)^n}, \tag{IV.14}$$

представляющее собой характеристическое уравнение реактора идеального вытеснения, в котором $v = \tau V_р$ — теоретический реакционный объем реактора.

Если в реакторе идеального вытеснения протекает обратимая реакция, то в общем виде в знаменателе подынтегральное выражение будет содержать разность скоростей прямой и обратной реакций:

$$\tau = C_и^0 \int_0^x \frac{dx}{\overrightarrow{k}_В C_и^{\overrightarrow{n}} - \overleftarrow{k}_В C_п^{\overleftarrow{n}}}, \tag{IV.15}$$

где $\overrightarrow{k}_В$ и $\overleftarrow{k}_В$ — константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно; $C_и^0$ — начальная концентрация исходного вещества; $C_и$ — его текущая концентрация; $C_п$ — текущая концентрация продукта реакции; $\overrightarrow{n}$ и $\overleftarrow{n}$ — порядок прямой и обратной реакций соответственно.

По модели вытеснения можно рассчитывать многие технологические реакторы, например контактные аппараты с катализатором внутри труб (рис. 27), шахтные печи, пленочные абсорберы и десорберы, полые реакторы для гомогенных процессов в газовой фазе, в частности башня для окисления NO в NO_2 (рис. 28), а также башни с насадками и орошением жидкостью, в тех случаях, когда высота башни большая (10—20 м), скорость газа незначительна, а плотность

орошения (расход жидкости на единицу площади поперечного сечения башни) не слишком велика.

Реактор полного смешения характеризуется тем, что частицы реагента (ион, молекула, или зерно твердого материала), попавшие в данный момент времени в аппарат, благодаря интенсивному перемешиванию имеет равную со всеми частицами вероятность первыми покинуть его. В реакторах полного смешения любой элемент объема мгновенно смешивается со всем содержимым реактора, так как скорость циркуляционных движений по высоте и сечению аппарата во много раз больше, чем скорость линейного перемещения по оси реактора. Эффективный коэффициент диффузии в этом случае $D_э = \infty$ и в соответствии с уравнением (IV.12) критерий Pe = 0. Физической моделью реактора полного смешения может служить смеситель с пропеллерной или какой-либо иной интенсивной мешалкой (рис. 29).

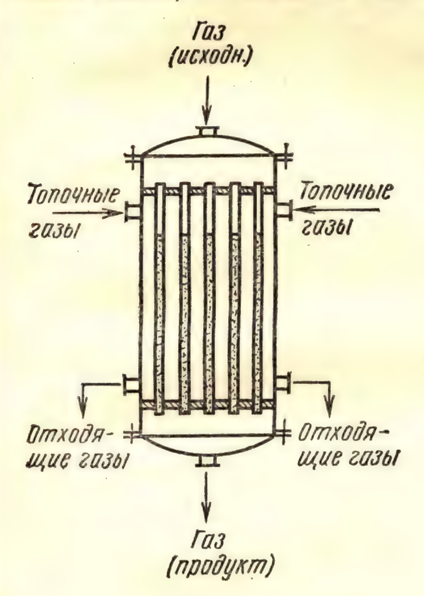


Рис. 27. Реактор идеального вытеснения — контактный аппарат для эндотермических реакций с катализатором в трубках

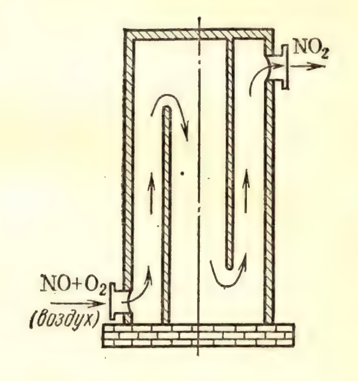


Рис. 28. Реактор идеального вытеснения — полая окислительная башня с перегородками

Изменения концентрации реагентов, степени превращения и скорости превращения (u) по объему реактора полного перемешивания описываются линиями, изображенными на рис. 30, характер которых полностью соответствует физической модели реактора. Истинное время пребывания отдельной частицы в реакторе полного перемешивания может колебаться от 0 до ∞, а среднее время пребывания $\tau_{ср}$ находится как среднерасходное по уравнению (IV.11).

В связи с мгновенным выравниванием концентрационных и температурных полей (вследствие идеального перемешивания) для математического описания реактора отпадает надобность в дифференциальных уравнениях и модель реактора полного смешения при начальной концентрации целевого продукта $C_п = 0$ может быть представлена в виде соотношения

$$\tau_{ср} = \frac{v}{V_р} = \frac{C_и^0 x}{k_с C_и^n} = \frac{1}{k_с \left(C_и^0\right)^{n-1}} \cdot \frac{x}{(1-x)^n}, \qquad (IV.16)$$

представляющего собой характеристическое уравнение проточного реактора полного смешения.

Если в проточном реакторе полного перемешивания протекает обратимая реакция, то

$$\tau_{ср} = \frac{C_и^0 x}{\overrightarrow{k}_с \overrightarrow{C}_и^n - \overleftarrow{k}_с \overleftarrow{C}_п^n}. \qquad (IV.17)$$

Скорость процесса, осуществляемого при полном перемешивании веществ в соответствии с уравнениями (III.23) и (III.26), можно представить как

$$u = G/\tau = k_с v \Delta C_к, \qquad (IV.18)$$

где v — реакционный объем; $\Delta C_к$ — конечная движущая сила.

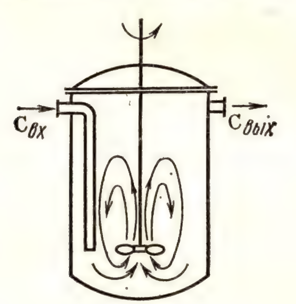


Рис. 29. Реактор полного смешения — смеситель с пропеллерной мешалкой

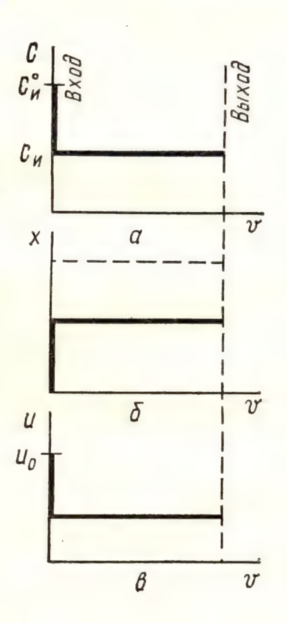


Рис. 30. Изменение концентрации (*а*), степени превращения (*б*) и скорости превращения (*в*) в реакторе полного перемешивания

По типу реакторов полного смешения в системах Г—Ж, Ж—Т, Г—Ж—Т работают смесители с механическими (рис. 30), пневматическими и струйными смесительными устройствами, пенные аппараты (см. рис. 15) и реакторы с разбрызгиванием жидкости за счет кинетической энергии потока газа (в частности, абсорберы Вентури, рис. 31).

Увеличение числа оборотов n смесительного устройства (или скорости потоков газа и жидкости) обеспечивает, с одной стороны, наибольшее приближение аппарата к реактору полного смешения, а с другой — к росту скорости процесса до некоторого предела (рис. 32), при достижении которого скорость превращения u может убывать. Оптимальное значение n соответствует такой степени превращения, при которой диффузионные сопротивления уже незначительны, но движущая сила процесса снижается вследствие усиления перемешивания. Поэтому чрезмерное увеличение скорости вращения мешалки может оказаться экономически нецелесообразным.

В системе Г—Т к типу смешения приближается режим работы аппаратов со взвешенным (кипящим) слоем (КС) зернистого материала, причем наиболее близки к режиму полного смешения аппараты КС с мешалками (рис. 33). Близки к режиму полного перемешивания аппараты циклонного типа, применяющиеся для сжигания серы и обжига сульфидных руд.

Поскольку в единичном реакторе смешения при больших степенях превращения движущая сила стремится к нулю, скорость процесса оказывается очень низкой. Поэтому для обеспечения достаточ-

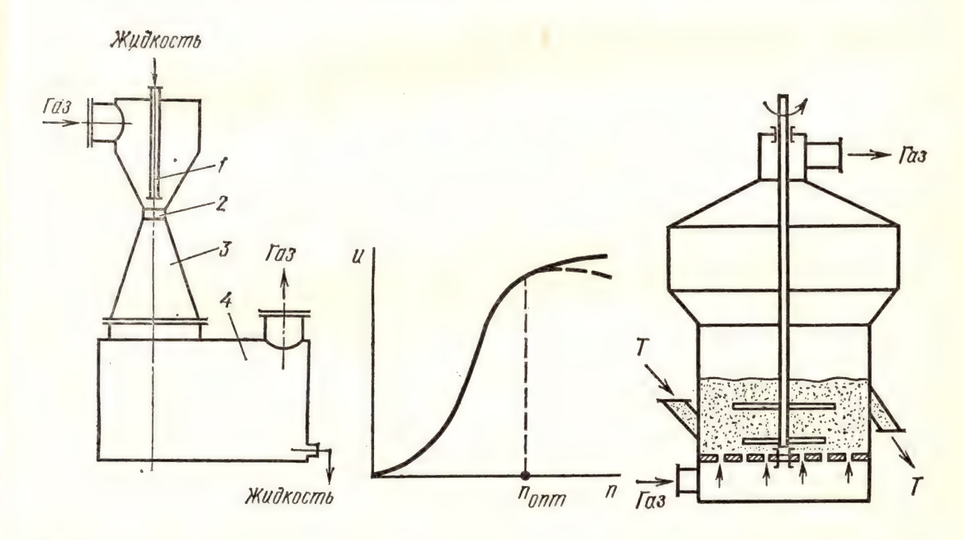


Рис. 31. Реактор полного смешения — абсорбер Вентури:

1 — сопло; 2 — горловина; 3 — камера смешения; 4 — разделительная камера

Рис. 32. Зависимость скорости процесса u от числа оборотов n мешалки в реакторе полного смешения

Рис. 33. Реактор полного смешения — аппарат КС с мешалкой

ного общего выхода продукта применяют каскад реакторов полного перемешивания (рис. 34) со сравнительно небольшой степенью превращения в каждой ступени. В каскаде реакторов полного перемешивания состав реакционной смеси изменяется при переходе из одного аппарата в другой, а в каждом реакторе концентрационные и температурные поля безградиентны. Расчет

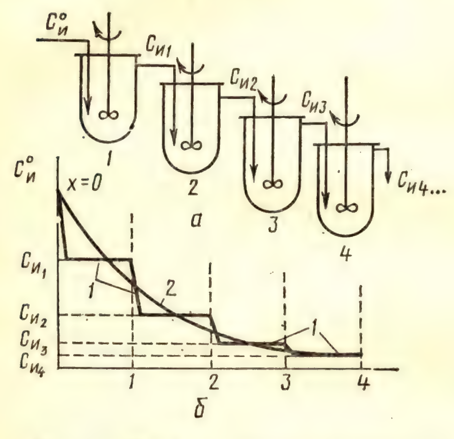


Рис. 34. Каскад реакторов смешения:
а — принципиальная схема; *б* — изменение концентрации основного исходного вещества по ступеням каскада (*1*) и среднее (*2*)

Рис. 35. Влияние на степень превращения числа реакторов N в каскаде

каскада реакторов осуществляется путем суммирования всех изменений, происходящих в каждой ступени каскада. Поэтому концентрация основного вещества, выходящего из N-го реактора каскада, для необратимой реакции первого порядка определится как

$$C_{и_N} = \frac{C^0_и}{(1 + k_c\tau)^N}. \qquad (IV.19)$$

Уравнение (IV.19) позволяет определить число реакторов в каскаде, необходимое для достижения заданной степени превращения:

$$N = \frac{\lg\left(C^0_и/C_{и_N}\right)}{\lg(1 + k_c\tau)} = \frac{\lg x}{\lg(1 + k_c\tau)}. \qquad (IV.20)$$

При $N > 4$ изменение движущей силы процесса в каскаде реакторов смешения приближается к режиму идеального вытеснения.

Уравнение скорости процесса для каскада из N реакторов (при $N > 4$) запишется как

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k_c\left(\sum_{i=1}^{m} v_i\right) N\Delta C_{ср}, \qquad (IV.21)$$

где $\sum_{i=1}^{m} v_i$ — сумма реакционных объемов; $\Delta C_{ср}$ — средняя движущая сила по всему каскаду, которая вычисляется как средняя логарифмическая.

С ростом числа реакторов в каскаде реакционный объем для достижения одной и той же степени превращения должен уменьшиться (рис. 35). В каждом из рассмотренных типов реакторов реализуются различные температурные режимы работы.

Температурный режим. По температурному режиму реакторы подразделяются на адиабатические, изотермические и политермические, называемые также программно-регулируемыми.

Адиабатические реакторы при спокойном (без перемешивания) течении потока реагентов не имеют теплообмена с окружающей средой, т. е. снабжены хорошей тепловой изоляцией. Вся теплота реакции аккумулируется потоком реагирующих веществ. Температурный режим процесса в любой точке по высоте реактора описывается уравнением

$$t_к = t_н \pm \frac{\sum q_р}{G\bar{c}} x = t_н \pm \frac{C^0_и q_р}{\bar{c}}, \qquad (IV.22)$$

где $t_к$, $t_н$ — конечная и начальная температуры системы соответственно; $q_р$ — тепловой эффект реакции (процесса) при полном превращении исходного вещества или же при полном переходе основного компонента из одной фазы в другую в гетерогенных процессах; G — общее количество реакционной смеси, кг; c — средняя теплоемкость смеси в интервале температур $t_н$ — $t_к$, кДж/(моль · К); x — степень превращения.

Соотношение (IV.22) представляет собой уравнение прямой, которое можно представить как

$$t_к = t_н \pm \lambda x, \qquad (IV.23)$$

где $\lambda = \frac{(\sum q_р) x}{G\bar{c}} = \frac{C^0_и q_р}{\bar{c}}$ — адиабатический коэффициент процесса.

Знак «+» соответствует протеканию экзо-, знак «—» — эндотермического процессов. Величину λ можно определить как тангенс угла наклона прямой (рис. 36).

Степень превращения, скорость реакции и температура по высоте адиабатического реактора вытеснения, в котором протекает экзотермическая реакция, изменяются по кривой, представленной на рис. 37. Скорость реакции на входе в аппарат (малые степени превращения) мала из-за низкой температуры системы, а на участках, близких к выводу, она также мала, так как степень превращения стремится к $x_р$ (или к единице).

По типу, близкому к адиабатическому реактору вытеснения, работают контактные аппараты с фильтрующим слоем катализатора, камерные реакторы для осуществления гомогенных превращений, прямоточные абсорберы с изолирующей футеровкой и др.

Изотермические реакторы имеют постоянную температуру во всех точках реакционного объема, т. е. $t_к = t_{ср}$ во времени и пространстве. Скорость процесса определяется только концентрацией реагирующих компонентов.

Способы достижения изотермичности различны. Можно приблизиться к изотермическим условиям процесса при помощи теплооб-

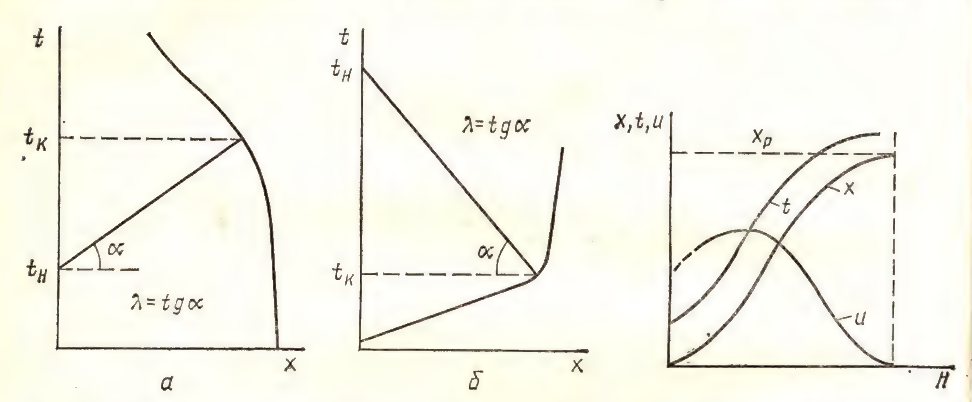


Рис. 36. Зависимость конечной температуры процесса $t_к$ от степени превращения x для экзотермической (*а*) и эндотермической (*б*) реакций в адиабатическом реакторе идеального вытеснения

Рис. 37. Изменение температуры t, скорости реакции u и степени превращения x по высоте адиабатического реактора идеального вытеснения

менных устройств, помещенных в реакционный объем (для отвода теплоты в экзотермических и подвода в эндотермических реакциях). При этом в каждом элементарном объеме аппарата отвод или подвод теплоты $Q_п$ должен быть равен теплоте реакции $Q_р$, т. е.

$$Q_р = q_р C_и^0 x G = k_т F \Delta t_{ср} \tau = Q_п, \qquad (IV.24)$$

где $k_т$ — коэффициент теплопередачи через теплообменную поверхность F при средней движущей силе $\Delta t_{ср}$ за время τ.

Изотермический режим достигается при интенсивном перемешивании реагентов в аппарате с мешалкой и в реакторах со взвешенным (кипящим, пенным) слоем, т. е. в аппаратах, в которых гидродинамический режим обеспечивает приближение к полному перемешиванию реагентов с продуктами реакции и инертными компонентами. Такие реакторы могут работать изотермически при регулировании температуры путем установки теплообменников (но без равенства $Q_п$ и $Q_р$) или же изотермически и адиабатически одновременно, когда во всем объеме температура равна конечной.

Изотермический режим приближенно соблюдается при малом значении λ, т. е. в реакторах с малой концентрацией исходных веществ и в реакциях с малым тепловым эффектом. В отдельных случаях изотермичность в реакторе достигается за счет теплового равновесия

экзо- и эндотермического превращений, например компенсацией теплоты экзотермической реакции испарением растворителя (воды).

Политермическими называются реакторы, в которых теплота реакции лишь частично компенсируется за счет отвода (подвода) теплоты или процессов с тепловым эффектом, противоположным по знаку основному. Поскольку частичный подвод теплоты рассчитывается (программируется) при проектировании и может регулироваться при колебаниях режима, такие аппараты называют также программно-регулируемыми. К политермическим аппаратам относят реакторы с малой степенью смешения реагирующих веществ и теплообменниками, помещенными внутри реакционного объема, например трубчатые контактные аппараты. Температура по высоте H таких аппаратов при осуществлении экзотермических процессов изменяется по характерной кривой (рис. 38).

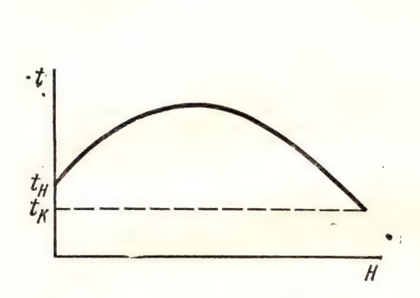


Рис. 38. Изменение температуры по высоте политермического реактора

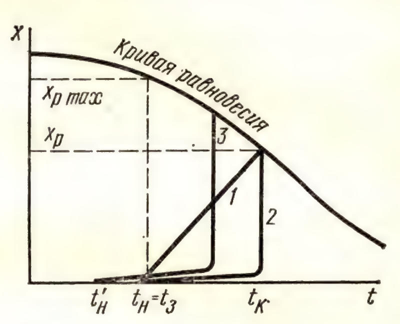


Рис. 39. Сравнение режимов адиабатических реакторов вытеснения и изотермических реакторов смешения

1 — адиабата; 2, 3 — изотермы

Изменение температуры для каждого элементарного объема по высоте политермического реактора вытеснения рассчитывается по уравнению

$$t_к - t_н = \Delta t = \pm \frac{\Delta H^0{}_р C^0{}_и x}{\bar{c}} \pm \frac{k_T F \Delta t \tau}{G\bar{c}}, \qquad (IV.25)$$

а степень превращения

$$x = \pm \frac{\bar{c}\Delta t}{\Delta H_р C^0_и} \pm \frac{k_T F \Delta t \tau}{G \Delta H_р C^0_и}, \qquad (IV.26)$$

где F — поверхность теплопередачи: $\Delta H_р = -q_р$.

По типу политермического режима работают многие шахтные печи — доменные, известково-обжигательные и др., большинство насадочных башен для осуществления абсорбционных или десорбционных процессов.

Сравнение реакторов с различными гидродинамическими и температурными режимами. Сравнение реакторов производят путем анализа уравнения общей скорости процесса (III.26). Таким способом можно выбрать необходимый тип реактора для конкретного процесса. При выборе следует учитывать, что реакторы смешения работают в изотермических условиях, а в реакторах вытеснения, как правило, адиабатический или политермический режим. При этом повышение температуры в реакторе $\Delta t = t_к - t_н$ определяется уравнением адиабаты (IV.22) или (IV.23). Для любого процесса и заданной степени превращения при постоянстве адиабатического коэффициента λ [см. уравнение (IV.23)] и равенстве начальных температур $t_н$ будут равны и конечные температуры в реакторах вытеснения $t_к$ и в реакторах смешения $t_{ср} = t_к$. Средняя же температура по высоте реактора вытеснения находится как среднее логарифмическое, т. е.

$$t_{ср} = \frac{t_к - t_н}{2{,}3 \lg \dfrac{t_к}{t_н}} . \tag{IV.27}$$

Сравнение температурных режимов для экзотермических процессов приведено на рис. 39. При равенстве начальных температур преимущество реакторов смешения состоит прежде всего в том, что средневременная температура по изотерме *2* больше, чем по адиабате *1*, в m раз:

$$m = \frac{t_к \, 2{,}3 \lg \dfrac{t_к}{t_н}}{t_к - t_н} . \tag{IV.28}$$

Следовательно, константа скорости реакции, возрастающая с повышением температуры по экспоненте уравнения Аррениуса (III.40) или (III.41), в реакторах смешения при значительном тепловом эффекте может быть во много раз (5—10) больше, чем в реакторах вытеснения. Дополнительно константа скорости в промышленных реакторах, близких по режиму к полному смешению реагентов, повышается вследствие исключения локальных очагов охлаждения, которые обычно имеются в реакторах вытеснения (особенно у стенок). Кроме того, значительное повышение константы скорости происходит за счет снятия диффузионных сопротивлений при перемешивании.

Однако движущая сила процесса в аппаратах смешения равна конечной $\Delta C_к$ [см. уравнения (III.37) и (III.38)] и при значительных степенях превращения в одном простом реакторе или на одной ступени секционированного реактора может быть во много раз меньше, чем в реакторе вытеснения. Движущая сила может выражаться разностью равновесного и действительного (текущего) выхода $x_р - x$. В начале адиабатического процесса она максимальна $\Delta C = (x_р)_{max}$, а для изотермического всегда $x_р > x$ (рис. 39). Недостатком метода смешения (по сравнению с режимом вытеснения) являются дополнительные энергетические затраты на перемешивание реагентов.

Таким образом, для экзотермических процессов при равенстве

температур исходных веществ, поступающих в реактор, реакторы смешения эффективны в том случае, если интенсификация процесса экономически компенсирует затраты энергии на перемешивание реагентов, т. е. когда возрастание константы скорости реакции будет превышать снижение движущей силы процесса. Для этого в реакторах смешения чаще проводят процесс по изотерме *3* (рис. 39), поскольку при хорошем перемешивании температура поступающих реагентов $t_н$ может быть ниже температуры начала реакций (например, температуры зажигания катализаторов $t_з$), а в реакторах вытеснения должно быть $t_н \geqslant t_з$.

При работе по изотерме *3* (рис. 39) движущая сила процесса в реакторе смешения может приближаться к ΔC вытеснения, но при этом в меньшей степени повышается константа скорости. Координаты изотермы *3* можно изменять от $t_к$ (изотерма *2*) до $t_з$, рассчитывая $t'_н$ по уравнению адиабаты при заданном x. Преимуществом изотермы *3* в ряде процессов является также меньшая затрата энергии на нагревание исходных веществ перед реактором. Для эндотермических процессов реакторы смешения без подвода теплоты внутрь аппарата менее предпочтительны, чем для экзотермических, так как в этих процессах понижается и движущая сила, и константа скорости в кинетической области. Однако и в таких реакторах перемешивание полезно тем, что снижает диффузионное торможение процесса.

Количественно интенсивность работы выражают по сопоставлению времени пребывания реагентов в реакторах смешения и вытеснения. Проведем это сопоставление для реакции первого порядка. Общее уравнение скорости процесса, выраженное через степень превращения основного исходного вещества x, т. е. через выход продукта по основному веществу,

$$u = k\Delta C = k(1 - x). \qquad \text{(IV.29)}$$

При заданной степени превращения x (IV.29) имеет вид:

а) для реактора вытеснения

$$u = \frac{dx}{d\tau_в} = k_в(1 - x), \qquad \text{(IV.30)}$$

б) для реактора смешения

$$u = \frac{x}{\tau_с} = k_с(1 - x). \qquad \text{(IV.31)}$$

Время, необходимое для достижения заданного выхода x, согласно (IV.30)

$$\tau_в = \frac{1}{k_в} \ln \frac{1}{1 - x}, \qquad \text{(IV.32)}$$

а согласно (IV.31)

$$\tau_с = \frac{1}{k_с} \frac{x}{1 - x}. \qquad \text{(IV.33)}$$

Соотношение длительности пребывания реагентов в реакторе для достижения заданного x определяют как

$$\eta = \frac{\tau_с}{\tau_в} = -\frac{k_в}{k_с}\;\frac{x}{(1-x)\ln(1-x)}\,, \qquad \text{(IV.34)}$$

где $k_в/k_с$ выражает уменьшение времени пребывания в реакторах смешения вследствие роста константы скорости; как правило,

$$\frac{k_в}{k_с} \ll 1; \quad \frac{x}{(1-x)\ln(1-x)} > 1$$

и характеризует уменьшение движущей силы процесса.

Соотношение $\tau_с/\tau_в$ обусловливает оптимальное значение изотермы в реакторах смешения.

Большинство производственных реакторов работает в режиме частичного или локального перемешивания реагентов с продуктами реакции, т. е. реальный реактор занимает некоторое промежуточное положение между реакторами полного смешения и идеального вытеснения. Такие реакторы достаточно точно описываются так называемой диффузионной моделью.

Диффузионная модель математически выражается уравнениями, в которых учтено изменение концентрации не только вследствие химического превращения (как при идельном вытеснении), но и в результате некоторого перемешивания реагентов и продуктов реакции за счет молекулярной или турбулентной диффузии. Диффузионная модель может быть описана моделью идеального вытеснения с введением членов, учитывающих соответствующее перемешивание фаз в реальном аппарате.

Радиальное перемешивание сглаживает температурные и концентрационные поля в горизонтальном (элементарном) слое и выравнивает время пребывания отдельных частиц. Таким образом, радиальное перемешивание всегда полезно и оно мало влияет на модель реактора. Поэтому уравнение диффузионной модели обычно записывают в однопараметрическом виде, учитывая только продольный перенос. Для необратимой химической реакции n-го порядка при установившемся (стационарном) режиме оно имеет вид

$$\vec{u} = k_в C_и^n = w\,\frac{\partial C_и}{\partial H} - D_H\,\frac{\partial^2 C_и}{\partial H^2}\,, \qquad \text{(IV.35)}$$

где D_H — коэффициент продольного перемешивания, равный эффективному коэффициенту диффузии.

В безразмерном виде уравнение (IV.35) запишется как

$$\frac{1}{\mathrm{Pe}_H}\,\frac{\partial^2 x}{\partial z^2} - \frac{\partial x}{\partial z} - \varphi(x,\ T,\ \ldots) = 0, \qquad \text{(IV.36)}$$

где $\varphi(x,\ T,\ \ldots)$ — кинетический член, учитывающий изменение концентрации вследствие химической реакции; $z = h/H$ — безразмерная высота.

Критерий Пекле (Ре) равен:

$$\mathrm{Pe} = wH/D. \qquad (IV.37)$$

Уравнение (IV.37) решается с определенными граничными условиями и, как правило, с использованием ЭЦВМ.

Уравнение (IV.36) охватывает весь диапазон реальных реакторов, работающих без застойных зон и байпасирования (возврата) реагентов. Если $\mathrm{Pe}_H = 0$ ($D_H = \infty$), уравнение (IV.36) преобразуется в модель полного смешения; при $\mathrm{Pe}_H = \infty$ ($D_H = 0$) — в модель иде-

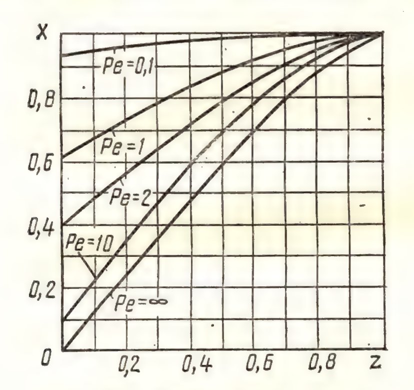


Рис. 40. Зависимость распределения концентрации вещества по высоте реактора при различных значениях критерия Pe

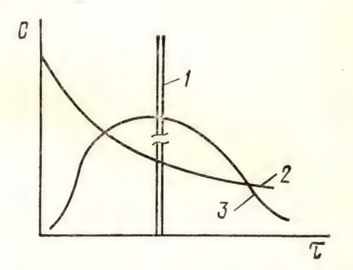


Рис. 41. Кривые отклика на импульсное возмущение в реакторах различного типа:

1 — идеального вытеснения; *2* — полного смешения; *3* — произвольного режима

ального вытеснения. Характер изменения концентраций по высоте реактора при различных числах Пекле (рис. 40) подтверждает это положение.

Для сравнения работы реального реактора с реактором вытеснения можно сопоставить время процесса, рассчитанное по уравнениям (IV.13) и (IV.36) подобно тому, как это сделано при сравнении реакторов смешения и вытеснения.

Для установления модели реактора анализируют так называемые к р и в ы е о т к л и к а — реакцию аппарата на внешнее возмущение. Чаще всего для этой цели применяют импульсный метод — мгновенное наложение возмущения в виде импульса (введение трассера — легко анализируемого компонента — краски, меченых частиц, радиоактивных изотопов, флуоресцирующих веществ и т. п.) с последующим снятием кривой отклика, показывающей фактически время пребывания трассера в аппарате. Характерные кривые отклика на импульсное возмущение для реактора идеального вытеснения, полного смешения и произвольного режима показаны на рис. 41.

При мгновенном введении индикатора в реактор идеального вытеснения через некоторое время, отвечающее $\tau = \tau_0$, он целиком появится на выходе из аппарата в той же концентрации — все частицы движутся с одинаковой скоростью, перемешивание отсутствует (рис.

42, кривая *1*). Если индикатор импульсно ввести в реактор полного смешения (см. рис. 29), то он сразу же равномерно распределится по всему объему аппарата (мгновенно смешается). Далее благодаря линейному потоку концентрация индикатора и в объеме, и на выходе будет постепенно уменьшаться во времени.

Реальный реактор может иметь различные кривые отклика. Приведенная кривая *3* на рис. 41 скорее всего отвечает одному из элементарных объемов реакционного пространства диффузионной модели реактора. Анализ выходных кривых (кривых отклика) широко используется для моделирования химических реакторов.

Однако не все реальные процессы удается описать при помощи уже рассмотренных моделей. К таким процессам, в частности, можно отнести технологические переделы, включающие байпасные и циркуляционные потоки, а также процессы с застойными зонами реагентов или продуктов реакции. В таких процессах используются комбинированные модели, в которых аппарат рассматривается состоящим из отдельных зон, соединенных параллельно или последовательно, для описания которых может быть применена одна из приведенных выше моделей.

В общем выбор типа реактора для осуществления того или иного технологического процесса определяется не только влиянием перемешивания, но в первую очередь характером превращения, фазовым составом реагентов, обратимостью реакции, тепловым эффектом ее, необходимым режимом температур и давлений и т. п.

3. Устойчивость работы реакторов

Как уже отмечалось, химические реакторы должны быть устойчивыми. Устойчивыми называются такие системы, которые возвращаются в первоначальное состояние после прекращения действия внешнего возмущения. При стационарном (установившемся) режиме работы аппарата все параметры остаются неизменными во времени и в пространстве аппарата. Устойчивость работы реактора может быть охарактеризована его чувствительностью к изменению того или иного параметра режима.

Параметрическая чувствительность P представляет собой производную от входного возмущения y по выходному параметру x:

$$P = dy/dx. \qquad \text{(IV.38)}$$

Возмущением на входе может быть изменение температуры, расхода реагентов, концентрации, скорости потока и т. п. Параметрическая чувствительность показывает влияние входных параметров процесса на выходные. Чем выше P, тем меньше устойчивость работы реактора. Например, параметрической чувствительностью по температуре для реактора идеального вытеснения, в котором протекает экзотермическая реакция первого порядка, будет соотношение между скоростями тепловыделения и теплоотвода. При этом характер изменения температуры и степени превращения по высоте реактора

будет зависеть от температурного режима работы реактора (рис. 42). При адиабатическом режиме (кривые *1*) степень превращения приближается к равновесной при малой высоте слоя H_1, а температура достигает конечного значения (на выходе из аппарата).

При слабом теплоотводе, например, через равномерно расположенные по высоте реактора теплообменные поверхности (трубчатый

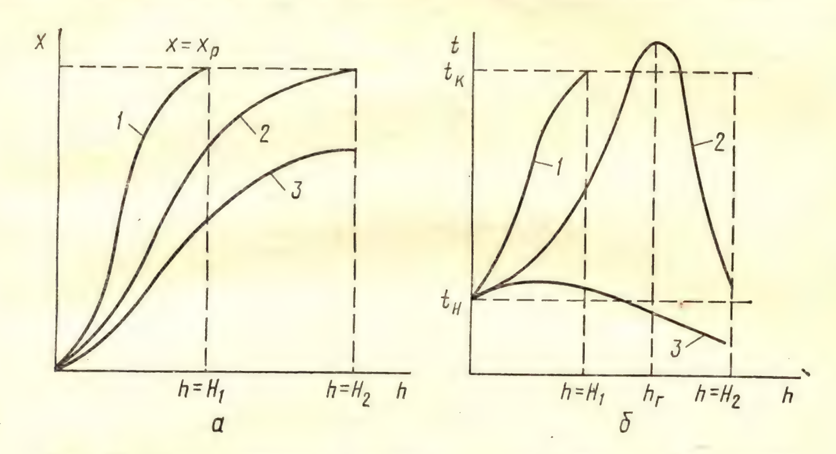


Рис. 42. Параметрическая чувствительность реактора идеального вытеснения. Влияние начальной температуры на изменение степени превращения (*а*) и температуры (*б*) по высоте реактора *h*:

1 — адиабатический режим; *2* — слабый теплоотвод; *3* — интенсивный теплоотвод; *h* — текущая высота реактора (объем)

реактор) степень превращения из-за уменьшения скорости реакции (превращения) снижается и достигает $x_р$ лишь при бóльшей высоте реакционного пространства (кривая *2*), но равновесная степень превращения при этом повышается. В результате понижения скорости процесса при увеличении степени превращения на высоте реакционного пространства $h_г$ скорость теплоотвода начинает превышать тепловыделение и температура по высоте реактора падает. Таким образом, кривая $t = f(h_г)$ может иметь экстремальный характер — в реакторе появляется так называемая горячая точка $h_г$, отвечающая максимальной температуре реактора. Эта «горячая точка» во многих случаях оказывается весьма опасной, так как может привести к термической порче контактной массы, спеканию твердой фазы (настылеобразованию), термическому разрушению продуктов реакции или исходных веществ, вызвать прогар стенки аппарата и т. п. Все это, конечно, приводит к нарушению стационарности режима работы аппаратов.

Возрастание температуры приводит к эспоненциальному увеличению константы скорости и общей скорости реакции (при прочих равных условиях). Тепловыделение при экзотермическом процессе пропорционально скорости реакции ($\Delta Q = \Delta H u$). Условием устойчивости температурного режима реактора при экзотермическом процессе должно быть превышение скорости теплоотвода по сравнению

с ростом скорости тепловыделения при повышении температуры. Исходя из этого правила, следует размещать теплообменные элементы по высоте реактора и регулировать температуру поступающего в них хладагента.

4. Принцип моделирования химико-технологических процессов и реакторов

Производительность аппарата зависит от происходящих в нем физико-химических превращений и его конструкции, т. е. типа реакторов. Однако анализ законов формальной кинетики химического превращения дает лишь общие представления о скорости и не указывает пути реализации процесса в промышленных условиях, т. е. не характеризует тип реактора. Для выбора типа реактора и определения его производительности часто приходится прибегать к экспериментальным исследованиям и переносу результатов эксперимента на промышленные условия. Такой переход от лабораторных или опытно-промышленных условий реализации процесса к заводским осуществляется при помощи моделирования.

Моделирование. Моделирование — процесс сопоставления информации, полученной каким-либо образом, с информацией, которую получают на модели того или иного явления или процесса.

Моделями обычно называют системы, которые отражают отдельные, ограниченные в нужном направлении стороны явлений рассматриваемого процесса.

Моделирование процесса и соответствующего ему реактора, как правило, начинается с изучения физической сущности явления, установления переменных величин, влияющих на изучаемое явление, для чего составляют так называемую общую функциональную зависимость. Например, скорость технологического процесса зависит от целого ряда факторов: концентрации реагирующих веществ $C_и$ и продуктов реакции $C_п$, коэффициентов эффективной диффузии реагентов $D_и$ и $D_п$; температуры T; давления P; скорости потоков реагентов $w_и$ и $w_п$; их плотности $\rho_и$ и $\rho_п$; вязкости $\mu_и$ и $\mu_п$; поверхностного натяжения или адгезии σ; коэффициентов теплопроводности λ; активности применяемых катализаторов $A_к$; геометрических характеристик аппарата Г (например, высота H, диаметр D или какой-либо линейный размер l) и др. Поэтому общая функциональная зависимость скорости процесса от перечисленных параметров записывается в виде

$$u = f\,(C_и;\ C_п;\ D_и;\ D_п;\ T;\ P;\ w_и;\ w_п;\ \rho_и;\ \rho_п;\ \mu_и;\ \mu_п;\ \sigma;\ \lambda;\ A_к;\ Г;\ l; \ldots). \quad (IV.39)$$

Зависимость (IV.39) далее может быть представлена в виде системы уравнений, связывающих входящие в нее основные параметры. Как правило, для описания того или иного технологического процесса, а следовательно, и аппарата, в котором этот процесс будет осуществляться, используют следующие основные уравнения: 1) стехиометрические уравнения химической реакции; 2) уравнение скорости

химической реакции; 3) уравнение сохранения массы вещества; 4) уравнение гидродинамики; 5) уравнение сохранения энергии.

Как правило, система этих уравнений в аналитическом виде может быть решена лишь в очень редких случаях. Обычно же приходится вводить целый ряд упрощающих допущений, начальных и граничных условий, после чего решение уравнений носит частный характер.

Различают три вида моделирования: по равенству основных частных соотношений, физическое и математическое.

Равенство основных частных соотношений. Данным видом моделирования наиболее часто пользуются проектировщики, перенося не слишком ответственные операции, уже осуществленные в промышленности, с одних масштабов на другие.

Моделирование по равенству основных частных соотношений не требует составления сложных уравнений и поисков путей решения их, поскольку основывается целиком и полностью на аналогии явлений и процессов, многократно апробированных в заводских масштабах.

Пример. На одном из действующих передовых сернокислотных производств через абсорбционную башню, в которой поглощается SO_3, проходит 28,5 $м^3/с$ газа известного состава. Башня диаметром $D_1=6$ и высотой $H_1=10$ м орошается кислотой в количестве $G_1=282$ $м^3/ч$. Для вновь проектируемого цеха расход газа составляет 50 $м^3/с$. Необходимо определить габариты башни и количество орошающей кислоты.

Решение. Основными частнотными соотношениями будут: 1) фиктивная скорость газа w в башне; 2) плотность орошения θ (отношение объема поданной за час жидкости к площади сечения башни); 3) отношение высоты башни к ее диаметру H_1/D_1.

Площадь сечения действующей башни

$$S_1 = 0{,}785 \cdot 6^2 = 28{,}2 \text{ м}^2.$$

Скорость газа в действующей башне

$$w_1 = 28{,}5/28{,}2 = 1 \text{ м/с},$$

а плотность орошения

$$\theta_1 = \frac{282}{28{,}2} = 10 \quad \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2/\text{ч}};$$

отношение высоты к диаметру

$$H_1/D_1 = 10/6 = 1{,}67.$$

Из данного расхода определяется необходимое сечение проектируемой башни:

$$S_2 = 50/1 = 50 \text{ м}^2,$$

что отвечает диаметру ее:

$$D_2 = \sqrt{50/0{,}785} = 8 \text{ м}.$$

Зная H/D, определим высоту проектируемой башни:

$$H_2 = 1.67 \cdot 8 = 14 \text{ м}.$$

Расход кислоты на орошение

$$G_2 = 8^2 \cdot 0{,}785 \cdot 10 = 500 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Физическое моделирование. При физическом моделировании изучение данного явления происходит при его физическом воспроизведении в разных масштабах. При этом исследуется влияние на явление различных факторов (чаще всего физических: скорости потоков, интенсивности перемешивания, температуры, давления, геометрических размеров и т. п.). Если изучается скорость какого-либо химико-технологического процесса, то предполагается, что кинетика собственно химического превращения известна, т. е. описана соответствующим кинетическим уравнением.

Эксперименты проводятся непосредственно на самой изучаемой модели, а результаты исследования обобщаются в виде безразмерных критериальных уравнений. Безразмерная форма позволяет распространить полученные зависимости на группу подобных между собой явлений. Как правило, критериальное уравнение включает в себя целый ряд критериев и симплексов подобия. Обычно различают кинетические, диффузионные, тепловые и гидродинамические критерии подобия.

Кинетические критерии: критерий Дамкелера, характеризующий отношение скорости химической реакции к изменению концентрации основного исходного вещества по высоте (длине) реактора:

$$\mathrm{Da} = u\tau/C = u/(VC); \qquad \text{(IV.40)}$$

критерий Маргулиса, характеризует отношение скорости процесса к скорости реакционного потока:

$$\mathrm{Ma} = k/w. \qquad \text{(IV.41)}$$

Здесь скорость процесса представлена через константу скорости.

Кинетическим критерием, учитывающим влияние соотношения энергии активации и температуры на скорость химической реакции, является критерий Аррениуса:

$$\mathrm{Arn} = E/RT. \qquad \text{(IV.42)}$$

Диффузионные критерии: диффузионный критерий Пекле, характеризующий отношение скорости потока к приведенной скорости молекулярной диффузии, обычно записывается в виде

$$\mathrm{Pe}_{\text{д}} = wl/D, \qquad \text{(IV.43)}$$

где l — характерный линейный размер (например, высота или радиус реактора);

диффузионный критерий Прандтля

$$\mathrm{Pr}_{\text{д}} = \mu/(\rho D_э) = \nu/D_э \qquad \text{(IV.44)}$$

характеризует отношение вязкостных свойств и диффузионной способности системы;

критерий Нуссельта, характеризующий меру отношения скорости

процесса к приведенной скорости молекулярной диффузии, записывают в виде

$$\mathrm{Nu_д} = kl/D. \qquad (IV.45)$$

Гидродинамические критерии подобия: Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{wl}{\nu}$, Архимеда $\mathrm{Ar} = \frac{gl^3}{\nu^2} \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2}$, Фруда $\mathrm{Fr} = \frac{w^2}{gl}$, Эйлера $\mathrm{Eu} = \frac{\Delta P}{\rho w^2}$, а также тепловые Нуссельта $\mathrm{Nu_т} = \frac{\alpha l}{\lambda}$, Прандтля $\mathrm{Pr_т} = \frac{\nu}{a}$ и другие подробно рассматриваются в курсе процессов и аппаратов химических производств и потому здесь не анализируются.

При решении критериального уравнения обычно в качестве определяемого выбирается один из кинетических критериев подобия. Теория подобия позволяет уравнение (IV.39) представить в виде зависимости определяемого (кинетического) критерия (допустим, Маргулиса) от определяющих критериев и симплексов подобия, например, в виде

$$\mathrm{Ma} = A \cdot \mathrm{Re}^n \cdot \mathrm{Arn}^m \cdot \mathrm{Pr}_д^p \cdot \mathrm{S}^r \cdot \Gamma^q \cdot \ldots, \qquad (IV.46)$$

где A — постоянная, характеризующая природу процесса.

Уравнение (IV.46) устанавливает влияние гидродинамической обстановки процесса (Re); температуры и активности катализатора (Arn); диффузионных этапов ($\mathrm{Pr_д}$) на скорость изучаемого (моделируемого) процесса; Г — некоторый геометрический симплекс, например отношение высоты аппарата H к его диаметру D, который характеризует влияние этих параметров на скорость превращения; S — некоторый концентрационный симплекс, равный, например, отношению действительной и равновесной концентраций реагирующих веществ.

Эксперимент проводится для определения показателей степеней и коэффициента A в уравнении (IV.46), для чего последовательно решают частные уравнения типа $\mathrm{Ma} = f_1(\mathrm{Re})$; $\mathrm{Ma} = f_2(\mathrm{Arn})$ и т. д. Далее устанавливается точность, с которой можно пользоваться полученным уравнением, а также пределы его применимости по отдельным параметрам, входящим в уравнение (IV.46).

Метод физического моделирования широко используется в инженерной практике для перехода от исследовательских разработок к промышленному внедрению. Особенно применительно к относительно несложным системам (например, гидравлическим или тепловым с однофазным потоком), поскольку приходится оперировать ограниченным числом критериев.

При анализе сложных, многофазных систем, с которыми чаще всего и приходится иметь дело в химико-технологических процессах, теория подобия наталкивается на принципиальные трудности, обусловленные сложностью масштабных переходов, большим набором определяющих критериев и симплексов подобия, многосторонностью

связей в системе, неизбежностью введения упрощающих допущений и т. п.

Математическое моделирование. Математическое моделирование является методом, при котором изучение явления осуществляется на так называемой математической модели. Математической моделью принято называть систему уравнений (конечных или дифференциальных), которая описывает всю совокупность явлений, составляющих данный процесс. При этом предполагается, что физическая сущность явления известна и для его описания найдена модель, адекватная (соответствующая) изучаемому физическому образцу. В модели должны быть учтены все основные факторы, влияющие на процесс. Для этого пользуются теоретическими предпосылками, характеризующими данное или сходное по природе явление, а также результатами практической деятельности аналогичных или родственных производств и сведениями экспериментального характера.

Основная отличительная особенность математического моделирования заключается в том, что все изменения условий (так называемая деформация модели) производятся на самой модели (система уравнений) путем параметрического изменения уравнений, добавления новых и перестройки уже внедренных связей. Поскольку все эти манипуляции выполняются кибернетически при помощи электронно-вычислительных машин (ЭВМ), надобность в эксперименте или отпадает совсем, или резко сокращается число переменных, подлежащих исследованию на физической модели.

Однако математическое моделирование процессов и реакторов не противопоставляется физическому моделированию. Наоборот, математическое моделирование может сочетаться с физическим. Для нахождения вида зависимости между определяющими и определяемыми параметрами в явном виде из уравнений математического описания процесса (реактора) составляется алгоритм, т. е. программа решения, при помощи которой процесс анализируется на ЭВМ. При этом устанавливается адекватность (соответствие) предложенной модели моделируемому процессу, для чего сравнивают результаты, полученные на модели, с результатами, полученными на реально осуществленном аналогичном или родственном процессе. Обычно адекватность модели определяется при помощи некоторой функции Ф, служащей количественным выражением адекватности:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{m} a_i \; (\zeta_i - \overline{\zeta}_i)^2, \qquad \text{(IV.47)}$$

где ζ_i — любое значение переменной величины в изучаемой модели (например, концентрации); $\overline{\zeta}_i$ — значение этой же переменной величины, но полученной при непосредственном измерении на самом объекте; a_i — коэффициент, учитывающий значение данной переменной в их полном наборе; m — число параметров в модели, подлежащих изучению. После того как адекватность модели установлена, определяют при помощи ЭВМ основные параметры модели.

При математическом моделировании можно решить и задачу опти-

мизации, т. е. установить такие параметры процесса, которые обеспечат максимальную производительность аппарата при заданном качестве готовой продукции. Именно благодаря широким возможностям метода математического моделирования, а также бурному развитию вычислительной техники этот метод находит все большее распространение не только при создании новых производств, но и при совершенствовании действующих в виде создания автоматизированных систем управления технологическим процессом (АСУ ТП).

ГЛАВА V
НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРЫ

По агрегатному (фазовому) состоянию взаимодействующих веществ химико-технологические процессы и соответствующие им реакторы делятся на гомогенные и гетерогенные. В этой главе рассмотрены некаталитические процессы, т. е. процессы, осуществляемые без катализаторов.

Гомогенными называют химические процессы, протекающие в однородной среде, т. е. в жидких или газообразных смесях, не имеющих поверхностей раздела, отделяющих части систем друг от друга. *Гетерогенными* называют химико-технологические процессы, в которых реагенты находятся в разных фазах. Поскольку чисто гомогенную среду, не содержащую примесей и включений другой фазы, получить трудно, то лишь условно относят к гомогенным те промышленные химические процессы, которые протекают в газовой или жидкой фазе. По размеру частиц, составляющих систему, границей между гомогенными и гетерогенными системами считают коллоиды и тонкие аэрозоли с величиной частиц более 0,1 мкм, называемые микрогетерогенными системами.

Большинство промышленных химико-технологических процессов относится к гетерогенным, но гетерогенные процессы часто включают в качестве одной из стадий гомогенный химический процесс в газовой или жидкой фазе. В гомогенных средах, особенно в жидкой фазе, химические реакции происходят быстрее, чем в гетерогенных, аппаратурное оформление гомогенных процессов проще и управление ими легче. Поэтому в промышленности широко используют прием гомогенизации системы для проведения химического процесса в однородной среде; чаще всего применяют поглощение газов жидкостью или конденсацию паров, растворение или плавление твердых веществ для получения жидкой реакционной среды.

1. Гомогенные процессы и реакторы

Гомогенные процессы в *газовой фазе* особенно характерны для органической технологии и в ряде случаев реализуются испарением органических веществ с последующей обработкой паров газообразными реагентами — хлором, кислородом, диоксидом серы, оксидами азота; соответственно происходят химические реакции *хло-*

рирования, окисления, сульфирования, нитрования и т. д. Часто применяют парофазный пиролиз, т. е. нагревание паров органических веществ без доступа воздуха с целью получения новых продуктов; при пиролизе происходит расщепление сложных молекул с образованием свободных радикалов, предельных и непредельных углеводородов, которые вступают в реакции полимеризации, конденсации, изомеризации и др. Пиролиз жидких и газообразных веществ называется также крекингом. Примером промышленных газофазных процессов может служить термическое и фотохимическое хлорирование углеводородов для получения органических растворителей, ядохимикатов и других продуктов органического синтеза. Термическое хлорирование производится при 250—400° С; энергия активации этого процесса около 84 кДж/моль.

Фотохимическое низкотемпературное хлорирование производится путем инициирования цепной реакции облучением световым источником. Энергия активации много ниже, чем три термическом хлорировании (42—63 кДж/моль); скорость реакции определяется интенсивностью светового облучения и мало зависит от температуры.

Парофазный пиролиз углеводородов — метана (природного газа), нефтепродуктов, каменноугольной смолы—происходит по радикально-цепному механизму. Сперва молекулы расщепляются, образуя свободные радикалы, которые продолжают цепь, заимствуя атомы водорода и образуя новые радикалы. Заданный состав продуктов реакции можно получить, изменяя температуру и время пребывания продуктов расщепления в реакционной зоне.

В технологии неорганических веществ газофазные гомогенные процессы осуществляются, например, в производстве серной, азотной и соляной кислот. Так, в парах сжигают серу в печах камерного типа для получения диоксида серы; получают оксид азота из воздуха в условиях низкотемпературной плазмы (10^3—10^5 К) по реакции

$$N_2 + O_2 = 2NO - 179{,}2 \text{ кДж}$$

В производстве азотной кислоты в газовой фазе идет окисление оксида азота в диоксид по суммарному уравнению

$$2NO + O_2 = 2NO_2 + 119{,}3 \text{ кДж}$$

В газовой фазе идет синтез хлороводорода из водорода и хлора в производстве соляной кислоты по реакции

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl - \Delta H$$

К гомогенным процессам в жидкой фазе относятся, например, реакции нейтрализации и обменного разложения в технологии минеральных солей. В жидкой фазе происходит ряд процессов в технологии органических веществ: получение простых и сложных эфиров, полимеризация в растворах и расплавах, щелочное плавление бензолсульфокислот в производстве фенола, отдельные стадии сернокислотной гидратации этилена в производстве этилового спирта и др.

В гомогенных средах — газовой и жидкой — многие процессы

идут по цепному механизму: окисление, полимеризация и пиролиз углеводородов, галогенирование углеводородов, синтез хлороводорода из элементов и др.

На скорость гомогенных процессов в газовой и жидкой фазах влияют концентрации реагирующих компонентов, давление, температура и перемешивание. Общая скорость гомогенного процесса определяется, как правило, кинетикой химического превращения.

Подавляющее большинство реакций протекает в несколько стадий. Скорость всей реакции обычно лимитируется скоростью самой медленной стадии, которая и определяет порядок реакции. Поэтому, как правило, порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью, т. е. суммой числа молекул, вступающих во взаимодействие по стехиометрии суммарного уравнения реакции. Например, распад пероксида водорода по схеме

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

должен был бы протекать как реакция второго порядка, в действительности же порядок этой реакции зависит от условий ее проведения. Поэтому принято разграничивать порядок реакции и ее молекулярность. *Под порядком реакции понимают сумму показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении.*

По молекулярности реакции делятся на моно-, би- и тримолекулярные (одновременное столкновение более трех молекул вероятностно невозможно), по порядку — нулевого, первого, второго, третьего и дробного порядка.

К мономолекулярным относятся реакции внутримолекулярных перегруппировок $A \rightarrow D$ (изомеризация, инверсия) и реакции разложения $A \rightarrow D + R$. Например, при пиролизе углеводородов мономолекулярные реакции образования непредельных соединений

$$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$$

$$C_3H_8 = C_3H_6 + H_2 \text{ и т. д.}$$

Бимолекулярные реакции делятся на реакции присоединения $A + A \rightarrow A \cdot A$ или $A + B \rightarrow AB$, разложения $2A \rightarrow D + R$ и замещения (обмена) $A + BC \rightarrow AB + C$ или $AB + CD \rightarrow AC + BD$. К обменным относится множество реакций в газах и растворах, например реакция двойного обмена в растворе

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NH_4Cl + NaHCO_3$$

на которой основано производство соды*.

Тримолекулярные реакции, при которых сталкиваются и взаимодействуют три молекулы, встречаются сравнительно редко; обычно они идут постадийно. Тримолекулярными могут быть реакции присоединения, обмена, рекомбинации, т. е. соответственно

---

* Эту реакцию можно отнести к гомогенным лишь условно, так как она сопровождается выделением твердой фазы — осадка $NaHCO_3$.

$3A \rightarrow D$; $2A + B \rightarrow D + R$ и $A + B + C \rightarrow D + R + \cdots$.

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химических реакций в общем случае описывается уравнением

$$u = k\Delta C,$$

причем u может быть выражено через изменение количества продукта G, концентрации или степени превращения во времени, т. е.

$$u_1 = \frac{dG}{d\tau} = k_1\Delta C,$$

$$u_2 = \frac{dC}{d\tau} = k_2\Delta C$$

или

$$u_3 = \frac{dx}{d\tau} = k_3\Delta C,$$

где ΔC определяется различно, в зависимости от порядка реакции и обратимости ее, а также от степени перемешивания.

Скорость необратимой реакции первого порядка, протекающей по схеме $A \rightarrow B + D$, пропорциональна концентрации реагирующего вещества и выражается уравнением

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(1 - x), \quad \text{(V.1)}$$

если процесс осуществляется в реакторах вытеснения или любых аппаратах периодического действия.

После интегрирования (V.1) получаем

$$k = \frac{1}{\tau} \ln\left(\frac{1}{1 - x}\right), \quad \text{(V.2)}$$

где k — константа скорости реакции, которая зависит от температуры и не зависит от концентрации реагирующих веществ; размерность k обратна размерности времени; x — степень превращения исходного вещества за промежуток времени τ.

Из выражения (V.2) получаем

$$1 - x = e^{-k\tau} \quad \text{(V.3)}$$

и

$$x = 1 - e^{-k\tau}. \quad \text{(V.4)}$$

Для реакции первого порядка в реакторах смешения

$$u = x/\tau = k(1 - x), \quad \text{(V.5)}$$

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{1 - x}. \quad \text{(V.6)}$$

Зависимость степени превращения x и доли $(1 - x)$ оставшегося исходного вещества от времени согласно уравнениям (III.27) —(III.33)

приведена на рис. 43. В точке пересечения кривых корни уравнений (V.3) и (V.5) равны $x = 1/2$. Поэтому для реакции разложения время $\tau_п$ называют периодом полураспада.

Уравнения (V.2)—(V.6) применимы для расчетов первой фазы крекинга углеводородов ($A \rightarrow B + D$), изомеризации ($A \rightarrow B$) и других реакций первого порядка в соответствующих реакторах (смешения или вытеснения); они нередко применяются в технологии для приближенного расчета константы скорости или времени пребывания реагентов в аппарате при обратимых процессах, если они в данном аппарате еще далеки от состояния равновесия.

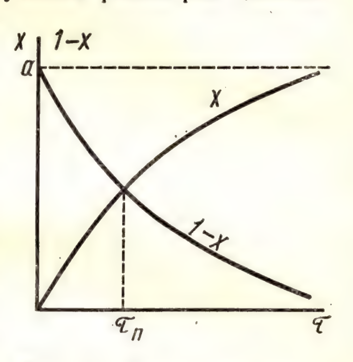


Рис. 43. Зависимость выхода продукта x и количества оставшегося вещества $(1 - x)$ от времени τ для необратимой реакции первого порядка

Кинетическое уравнение обратимой реакции первого порядка выглядит сложнее, так как учитывает скорость прямой и обратной реакций. Например, реакцию взаимного превращения тиоцианата и тиомочевины $NH_4SCN \rightleftarrows (NH_2)_2SC$ в общем виде можно представить как

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

Так как реакция одновременно протекает в прямом и обратном направлениях, то ее скорость равна разности скоростей прямой и обратной реакций, каждая из которых является мономолекулярной. Для реактора идеального вытеснения уравнение скорости имеет вид

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k_1 (1 - x) - k_2 x. \qquad (V.7)$$

В момент равновесия $\frac{dx}{d\tau} = 0$, т. е. скорости прямой и обратной реакций равны, поэтому

$$k_1 (1 - x_р) - k_2 x_р = 0, \qquad (V.8)$$

откуда константа равновесия

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_р}{1 - x_р}. \qquad (V.9)$$

Пользуясь уравнением (V.9), рассчитывают константы скорости прямой и обратной реакций.

Скорость необратимой реакции второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ также пропорциональна концентрации реагирующих веществ A и B. Для реактора вытеснения

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k (1 - x)(1 - x) = k (1 - x)^2. \qquad (V.10)$$

По второму порядку могут идти некаталитические реакции гидрирования, синтезов фосгена и хлористого сульфурила и др.

Скорость реакции третьего порядка пропорциональна концентрации трех реагирующих веществ А, В, D. Допустим, что реагенты взяты в эквивалентном соотношении, тогда

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(1 - x)^3. \qquad (V.11)$$

Реакции третьего порядка вследствие небольшой скорости имеют малое практическое применение.

На практике в большинстве случаев приходится иметь дело со сложными и каталитическими реакциями; общий порядок их, как правило, оказывается дробным. Таким образом, чтобы вычислить константу скорости при заданных начальных концентрациях реагирующих веществ, необходимо определить степень превращения вещества x через определенный промежуток времени τ. И, наоборот, зная k, можно установить долю прореагировавшего вещества за любой промежуток времени. Анализируя уравнения (V.1)—(V.11), можно видеть, что чем выше порядок реакции, тем больше она ускоряется с повышением концентрации реагирующих веществ.

Повышение давления ускоряет газовые реакции аналогично повышению концентрации реагентов, так как с ростом давления увеличиваются концентрации компонентов. Следовательно, влияние давления увеличивается с возрастанием порядка реакции. Если при атмосферном давлении движущая сила процесса равна ΔC, то при давлении P будет

$$\Delta C_P = \Delta C P_1^n, \qquad (V.12)$$

где P_1 — безразмерное давление, т. е. отношение применяемого давления к атмосферному; n — порядок реакции.

Однако в ряде каталитических процессов как с повышением, так и с понижением давления может изменяться порядок реакции и энергия активации ее; в результате изменится константа скорости реакции k.

Рис. 44. Зависимость выхода продукта газовой реакции от давления (T, C, τ = const)

Всегда благоприятно применение давления для процессов, протекающих с уменьшением газового объема, так как, согласно принципу Ле Шателье, повышение давления вызывает увеличение выхода продукта. При этом константа, выраженная в молярных долях, K_N прямо пропорциональна давлению P в степени изменения числа молей ΔN по реакции, т. е.

$$K_N = K_0 P^{\Delta N}. \qquad (V.13)$$

Выход продукта газовой реакции увеличивается с повышением давления

(рис. 44). Как видно из рис. 44, очень высокие давления применять невыгодно. Повышение давления уменьшает объем газовой смеси, в результате чего снижаются размеры аппаратов и сечения газопроводов.

Небольшое повышение давления мало влияет на скорость процессов в жидкой фазе, однако скорости многих реакций в жидкой среде сильно увеличиваются при весьма высоких давлениях. Так, при давлении в несколько сотен мегапаскалей скорость процессов полимеризации некоторых мономеров увеличивается в десятки раз. Установлено, что при нормальной температуре молекулы газов деформируются при давлениях выше 350—500 МПа, а молекулы органических жидкостей — выше 700 МПа. При давлениях, соответствующих деформации молекул, можно проводить такие синтезы, которые трудно или невозможно осуществить при обычных давлениях.

П о в ы ш е н и е   т е м п е р а т у р ы вызывает ускорение гомогенных реакций в соответствии с уравнением Аррениуса. Таким образом, уравнение скорости процесса, учитывающее влияние всех основных параметров его, имеет вид

$$u = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \Delta C P^n. \qquad (V.14)$$

Уравнение (V.14) называют кинетической моделью процесса.

При повышении температуры ускоряются и диффузионные процессы. Однако повышение температуры ограничивается условиями равновесия, возникновением побочных реакций и другими причинами. Для всех процессов стремятся установить наиболее рациональную температуру, при которой затраты на нагревание окупаются ускорением процессов.

П е р е м е ш и в а н и е   имеет наибольшее значение для жидкостных процессов, поскольку скорости диффузии в жидкостях в десятки и сотни тысяч раз меньше, чем в газах. Перемешивание растворов позволяет сильно увеличить общую скорость процесса. Перемешивание жидкости наиболее часто производится в резервуарах с механическими или пневматическими мешалками.

Для газовых реакций перемешивание необходимо, во-первых, для начального смешения компонентов и, во-вторых, для выравнивания концентраций и температур в ходе процесса. Начальное смешение осуществляется при помощи разнообразных форсунок или сопл, через которые подводятся газы, с таким расчетом, чтобы они смешались в общем турбулентном потоке.

Реакторы для гомогенных процессов. Гомогенные реакторы в большинстве случаев являются типовой химической аппаратурой, т. е. серийно выпускаются машиностроительными заводами и выбираются по соответствующим каталогам, нормалям и справочникам. Основные типы гомогенных реакторов приведены на рис. 45.

Газофазные процессы проводят, как правило, в камерных и трубчатых реакторах. Часто применяют пламенные реакторы — горелки и камеры сгорания, в которых для смешивания газовых реагентов

имеются специальные устройства — сопло, эжектор, центробежный смеситель и др. Камерные реакторы используются для синтеза хлороводорода (рис. 45, *а*), для сжигания серы, термического хлорирования метана (рис. 45, *б*), термоокислительного пиролиза метана и др. По гидродинамическому режиму некоторые камерные реакторы, например с центробежным смесителем (рис. 45, *в*), приближаются к полному смешению, а некоторые — к идеальному вытеснению (рис. 45, *а*). Камерные реакторы обычно футерованы кислотоупорным или жаро-

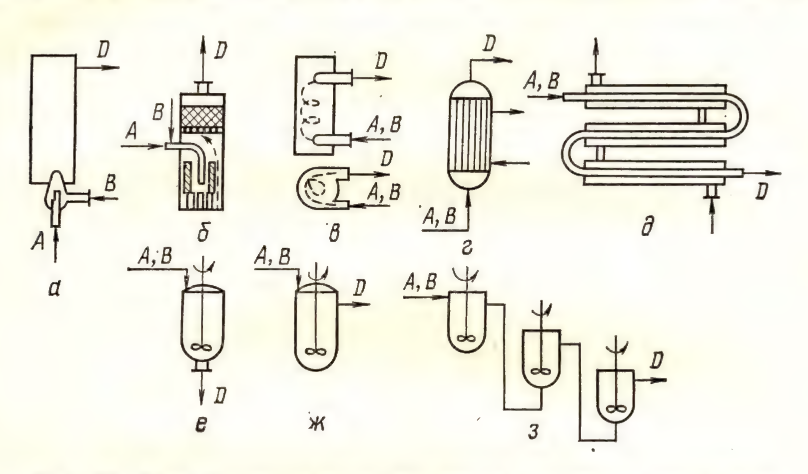


Рис. 45. Типы реакторов для гомогенных процессов газофазных (*а* — *д*) и жидкофазных (*д* — *з*):

а, б — камерные реакторы с горелками (*а* — режим идеального вытеснения, *б* — промежуточный); *в* — камерный реактор с сильным перемешиванием, изотермический; *г, д* — трубчатые реакторы вытеснения политермического режима; *е*—*з* — реакторы полного смешения (*е* — одиночный периодического действия; *ж* — одиночный непрерывного действия; *з* — каскад реакторов); А, В — исходные реагенты; Д — продукты реакции

упорным материалом; горелки выполняют из легированных сталей или специальных металлов (например, тантал для синтеза HCl из элементов). Трубчатые реакторы выполняются в виде газовых теплообменников (рис. 45, *г*) или охлаждаемых реакторов типа труба в трубе (рис. 45, *д*) и работают при режиме идеального вытеснения.

Для проведения жидкофазных процессов наиболее характерны реакторы с различными перемешивающими устройствами. Периодические процессы ведут обычно в одиночных резервуарах с механическими мешалками и другими видами перемешивания (рис. 45, *е*) или в автоклавах. Для непрерывных жидкофазных процессов применяют проточные реакторы — одиночные с перемешиванием (рис. 45, *ж*), каскад реакторов с мешалками (рис. 45, *з*), а также реакторы вытеснения такие же, как и для газофазных процессов, например охлаждаемый трубчатый реактор вытеснения (рис. 45, *д*). Жидкофазные гомогенные реакторы применяются для реакций обмена в растворах (например, нейтрализация), этерификации, диазотирования, полимеризации, поликонденсации и др.

2. Закономерности гетерогенных процессов

Гетерогенные процессы характеризуются наличием двух или более взаимодействующих фаз, поэтому они протекают с переносом вещества через поверхность раздела фаз. При этом межфазный массоперенос может быть или самостоятельным процессом, или сопровождать химическое превращение взаимодействующих компонентов. В первом случае происходят чисто физические или физико-химические изменения, такие, как абсорбция, адсорбция, десорбция, кристаллизация, испарение, плавление и т. п., а во втором — химические реакции, осложненные массообменом. Сами по себе химические реакции могут проходить гомогенно, т. е. внутри одной из фаз или же на границе раздела фаз. На границе раздела фаз протекают реакции между компонентами, один из которых находится в твердой фазе, а другой в газовой, жидкой или отдельной твердой фазе.

Равновесие и скорость гетерогенных процессов представляет собой функцию многих переменных, и количественная оценка таких процессов весьма сложна. Для упрощения рассматривают процесс по стадиям. Определяют наиболее медленную стадию (диффузия или химическая реакция) и, описав ее математически, описывают тем самым процесс в целом. Такой подход оправдан, если скорости диффузии и химического превращения несоизмеримы. В противном случае приходится учитывать оба фактора и кинетическое уравнение сильно усложняется.

Рассмотрим кратко некоторые закономерности химических гетерогенных процессов и установим влияние различных факторов на равновесие и скорость таких процессов.

Равновесие в гетерогенных химических процессах, так же как и в гомогенных, определяет выход готового продукта. На гетерогенное равновесие влияют температура, давление, концентрация реагирующих компонентов и т. п. Равновесие фаз определяется правилом фаз. Правило фаз — наиболее широкое обобщение гетерогенного равновесия.

Для определения фазового равновесия, в особенности в системах жидкость — твердое (Ж—Т), применяют диаграммы фазового состояния, в которых одно из свойств системы, например температуру кристаллизации или температуру кипения, определяют как функцию состава по опытным данным. Например, для определения температуры фазового перехода равномерно нагревают твердый материал или охлаждают расплав. При температуре, отвечающей кристаллизации расплава (или плавлению твердого), прекращается или замедляется снижение (или повышение) температуры за счет выделения или затраты теплоты кристаллизации. На кривой $t = f(\tau)$ появляется горизонтальный участок в период кристаллизации или плавления. Анализ диаграмм фазового состояния позволяет определять равновесный выход и условия, дающие максимальное приближение реального производственного процесса к равновесному.

Равновесные концентрации компонентов в соприкасающихся фазах определяются законом распределения вещества, согласно

которому *соотношение равновесных концентраций компонентов в двух соприкасающихся фазах есть величина постоянная при постоянной температуре.* Постоянство соотношения не нарушается при изменении концентрации компонента или общего давления в системе.

Широко распространенная в промышленной практике гетерогенная система Г—Ж описывается законом Генри, который представляет собой частный случай закона распределения

$$p = \psi m^*, \qquad (V.15)$$

где p — равновесное парциальное давление поглощаемого компонента в газе; m^* — молярная доля поглощаемого компонента в растворе; ψ — постоянная Генри, имеющая размерность давления.

Равновесие между исходными реагентами и продуктами химической реакции, происходящей в какой-нибудь фазе, определяется константой равновесия K_p, K_C или K_N, так же как и для гомогенных процессов. На практике часто достичь равновесия не удается в основном из-за того, что скорость технологического процесса прогрессивно убывает по мере приближения к равновесию.

Скорость гетерогенных химико-технологических процессов при идеальном вытеснении и неполном перемешивании выражается уравнением (III.27)

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C.$$

При режимах, близких к полному смешению, уравнение (III.27) принимает вид

$$u = \frac{G}{\tau} = kF\Delta C_{\text{к}},$$

где $\Delta C_{\text{к}}$ — конечная движущая сила процесса.

Однако в каждом конкретном случае общее кинетическое уравнение принимает определенную форму в соответствии с характером движущей силы процесса ΔC, факторами, определяющими коэффициент массопередачи k, способами выражения поверхности соприкосновения фаз F и т. п. Различные способы выражения движущей силы процесса и поверхности соприкосновения фаз в зависимости от вида гетерогенной системы и способа технологического (аппаратурного) оформления процесса уже были рассмотрены. Коэффициент массопередачи k является функцией многих переменных. В общем виде k зависит от констант скоростей прямой, обратной и побочных реакций, коэффициентов диффузии D реагирующих веществ и продуктов реакции, скоростей потоков реагирующих веществ w, интенсивности перемешивания реагентов i, вязкости жидких и газообразных компонентов μ, плотностей реагирующих веществ ρ, поверхностного натяжения на границе раздела фаз σ, геометрических характеристик аппарата Г и т. п. Поэтому общая функциональная зависимость для k может быть записана в виде

$$k = \varphi(k', D, w, i, \mu, \rho, \sigma, \Gamma, \ldots), \qquad (V.16)$$

где k' — константа скорости реакции.

Так как в химико-технологическом процессе всегда участвует несколько веществ (два минимум), то уравнение (V.16) соответственно усложняется, поскольку появляется несколько коэффициентов диффузии, плотностей и т. п. Поэтому аналитический расчет коэффициента массопередачи практически невозможен и для его определения в каждом конкретном случае нужна постановка специального эксперимента. Сложная зависимость (V.16) может быть упрощена исключением ряда переменных, если известно, в какой области идет процесс — диффузионной, кинетической или переходной. Лимитирующую стадию можно определить, изучая влияние параметров технологического режима на общую скорость процесса u. Если u возрастает с повышением температуры в соответствии с законом Аррениуса (рис. 46) и температурный коэффициент $\beta_t = k_{t+10} / k_t > 1{,}5$, то, как правило, лимитирующая стадия — химическая реакция, и процесс идет в кинетической области. Если же u растет с увеличением скоростей потоков реагирующих фаз, то лимитирующая стадия — это массообмен между фазами, и процесс идет во внешнедиффузионной области. На рис. 46 показано влияние температуры и скорости газового потока на кинетику процесса в системе Т—Г для обжига, горения, газификации. Из рис. 46 видно, что в области низких температур скорость процесса резко повышается с ростом температуры, так как определяющей стадией служит химическая реакция. В области высоких температур скорость химических реакций настолько возрастает, что процесс переходит в диффузионную область и общую скорость процесса лимитирует степень турбулизации газового потока (пропорциональная скорости газа $w_г$). Такой вид кривых зависимости скорости процесса или выхода продукта от температуры и скоростей реагирующих фаз (или от степени их перемешивания) характерен и для других гетерогенных систем.

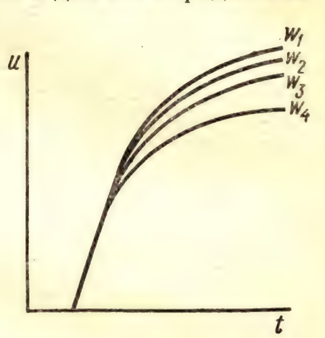


Рис. 46. Влияние температуры t и скорости газа w на общую скорость процесса u; $w_1 > w_2 > w_3 > w_4$

Анализ уравнения (V.16) дает возможность определить условия интенсификации технологических процессов и увеличения их скорости за счет повышения коэффициента массопередачи. Коэффициент массопередачи в основном рассчитывается по эмпирическим критериальным уравнениям. Так, для неподвижного (фильтрующего) слоя в системе Г—Т зависимость коэффициента массопередачи от гидродинамической обстановки процесса и природы твердого материала характеризуется соотношением

$$\mathrm{Nu_д} = \frac{0{,}30\mathrm{Re}}{\mathrm{Re}^{0{,}35} - 1{,}90}\ \mathrm{Pr_д}^{0{,}33}\ \frac{\Phi}{\varepsilon}, \qquad (V.17)$$

где $\mathrm{Nu_д} = kl/D$ — диффузионный критерий Нуссельта; $\mathrm{Re} = wd/\nu$ —

критерий Рейнольдса; $Pr_д = \nu/D$ — диффузионный критерий Прандтля; ε — доля пустот в слое (его порозность); Φ — фактор формы, равный отношению поверхности твердой частицы к поверхности равновеликой сферы. Коэффициент диффузии D, входящий в критерии $Nu_д$ и $Pr_д$, определяется обычно расчетным путем или находится в соответствующей справочной литературе.

Гетерогенные процессы составляют подавляющее большинство промышленных химико-технологических процессов и операций. Рассмотрим поэтому по отдельности основные гетерогенные двухфазные системы и соответствующие им технологические процессы и реакторы.

3. Процессы и реакторы для системы газ — жидкость (Г—Ж)

Процессы с участием жидких и газообразных реагентов широко применяются в химической промышленности. К ним относятся абсорбция и десорбция газов, испарение и конденсация паров, дистилляция и ректификация жидких смесей, пиролиз жидкостей, полимеризация в газах с образованием жидких полимеров и т. д. Для системы Г—Ж особенно характерны абсорбционно-десорбционные процессы.

А б с о р б ц и я — процесс поглощения газов жидкостями с образованием растворов. Если абсорбция сопровождается химической реакцией, она называется х е м о с о р б ц и е й. Сорбционные процессы широко распространены в химической технологии и служат составной частью производств соляной, серной, азотной, фосфорной и других кислот, аммиака и соды, они применяются для улавливания компонентов коксового газа и газов нефтепереработки, при очистке выхлопных газов, в технологии органического синтеза и т. п.

Д е с о р б ц и я — процесс, обратный абсорбции, — заключается в выделении из жидкости растворенных в ней газов*. На практике десорбцию называют о т г о н к о й и осуществляют нагреванием жидкости и пропусканием через нее инертного газа или водяного пара. Выделение газообразного компонента из раствора происходит благодаря уменьшению парциального давления десорбируемого компонента в газовом потоке. Десорбция используется почти так же часто, как абсорбция, так как сорбционные процессы обычно комбинируют; сперва абсорбируют нужный газовый компонент, затем десорбируют его в концентрированном виде. Именно в такой последовательности ведется промышленный процесс извлечения бензола и его гомологов из коксового газа.

Равновесие в системе Ж—Г, как и для других гетерогенных систем, определяется с помощью правила фаз, закона распределения и константы равновесия химических реакций в жидкой фазе. В двухфазных системах Ж—Г равновесие выражается в виде фазовых диаграмм состав — свойство, например состав — температура кипения.

---

* Понятие десорбция включает в себя также выделение газов и жидкостей, адсорбированных твердыми веществами.

С помощью таких диаграмм определяют равновесные составы жидкости и паров кипящих смесей или температуру кипения смесей заданного состава. Например, диаграмма состав — температура кипения трехкомпонентной системы $H_2O—HNO_3—H_2SO_4$ и расчеты с ее помощью служат основой производства концентрированной азотной кислоты ректификацией смесей разбавленной азотной и концентрированной серной кислот (рис. 47). Распределение компонентов между фазами при равновесии изображается иногда в координатах $C_г^* — C_ж^*$ (или $p_г^* — p_ж^*$), где $C_г^*$ — равновесное содержание компонента в газовой фазе; $C_ж^*$ — равновесное содержание компонента в жидкой фазе. Для абсорбционно-десорбционных процессов равновесие между газами и их растворами в жидкости выражается законом Генри (см. V.15).

Для расчетов применяют критериальные уравнения, в которые входят критерии равновесности Ра и распределения Ψ:

$$\mathrm{Pa} = \frac{1}{1-\eta} \quad \text{или} \quad \mathrm{Pa} = \ln\frac{1}{1-\eta} \qquad (V.18)$$

и

$$\Psi = C'_г / C'_ж, \qquad (V.19)$$

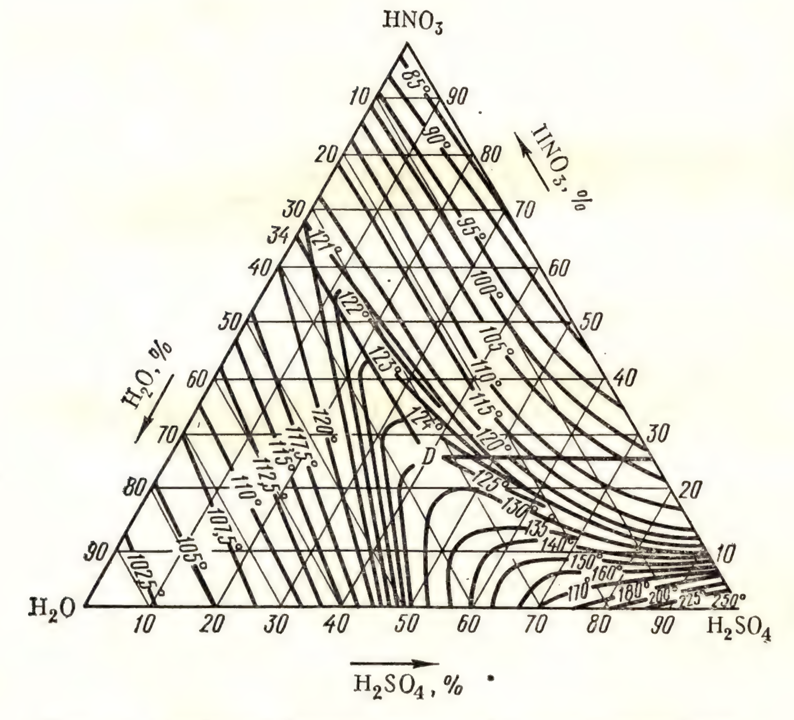


Рис. 47. Диаграмма фазового состояния состав — температура кипения для трехкомпонентной системы $H_2O—HNO_3—H_2SO_4$

где η — коэффициент извлечения или КПД реактора; $C'_г$ — относительный молярный состав газа при равновесии в киломолях на один киломоль инертного газа; $C'_г = C^*_г (1 - C^*_г)$; $C'_ж$ — относительный молярный состав жидкости при равновесии в киломолях на один киломоль растворителя; $C'_ж = C^*_ж (1 - C^*_ж)$.

Коэффициент извлечения η — основной технологический показатель, определяемый равновесными соотношениями, но характеризующий и скорость процессов в системе Г—Ж. Фактически коэффициент извлечения равнозначен выходу продукта x, который определяется из формул (III.17) — (III.21). Для абсорбции η представляет собой отношение фактического количества поглощенного компонента к равновесному:

$$\eta_а = x_а = \frac{C_{г.н} - C_{г.к}}{C_{г.н} - C^*_{г.к}}, \qquad (V.20)$$

для десорбции

$$\eta_д = x_д = \frac{C_{ж.н} - C_{ж.к}}{C_{ж.н} - C^*_{ж.н}}, \qquad (V.21)$$

где $C_{г.н}$, $C_{г.к}$, $C_{ж.н}$ и $C_{ж.к}$ — концентрации поглощаемого компонента в газе (г) и жидкости (ж) соответственно; н — начальные, т. е. на входе в реактор, и к — конечные, т. е. на выходе из реактора.

При абсорбции равновесие можно сместить в сторону увеличения растворимости газа, уменьшая температуру, что снижает равновесное давление газа над раствором $p^*_г$ (или $C^*_г$), увеличивая начальную концентрацию поглощаемого компонента в газе $C_{г.н}$ или общее давление P, что также увеличивает $C_{г.н}$. Для понижения температуры охлаждают исходные газ и жидкость, отводят теплоту абсорбции с помощью внутренних или наружных теплообменников. Иногда отвод теплоты абсорбции осуществляют без охлаждения, используя эту теплоту для концентрирования раствора в самом абсорбере. При десорбции газов и жидкостей равновесие смещают обратными приемами, т. е. повышением температуры и понижением давления; для этого обогревают десорбер с помощью теплообменников или острого пара.

Скорость процессов в системе Г—Ж также удобно рассмотреть на примере абсорбции и десорбции. Для диффузионной области, когда общую скорость процесса и размеры реакторов определяют диффузионные стадии, общие кинетические уравнения имеют вид

$$u = k_г F (p - p^*) \qquad (V.22)$$

или

$$u = k_ж F (C^* - C), \qquad (V.23)$$

где p и p^* — парциальное давление поглощаемого компонента фактическое и равновесное с жидкостью; C и C^* — концентрация растворенного компонента в жидкости фактическая и равновесная с газом;

$k_г$ и $k_ж$ — коэффициенты массопередачи, выраженные в единицах парциального давления газа и концентрации жидкости.

При моделировании и расчете абсорбционно-десорбционных процессов применяются критериальные уравнения; определяемой служит обычно величина коэффициента массопередачи, например

$$Nu \doteq f(Re,\ Ga,\ Pr,\ Г), \tag{V.24}$$

где $Ga = gl^3/\nu^2$ — критерий Галилея.

При турбулентном режиме определяемым часто служит критерий контакта (Маргулиса)

$$Ma = k/w.$$

Наряду с коэффициентом массопередачи скорость массообмена и эффективность работы реактора характеризуются КПД (η). Величины k и η взаимосвязаны. Для абсорбции при перекрестном направлении жидкости и газа

$$\eta = 2k_a/(2w_г + k_a). \tag{V.25}$$

В уравнениях (V.22) и (V.23) межфазная поверхность отвечает поверхности более тяжелой фазы — жидкости и определяется экспе-

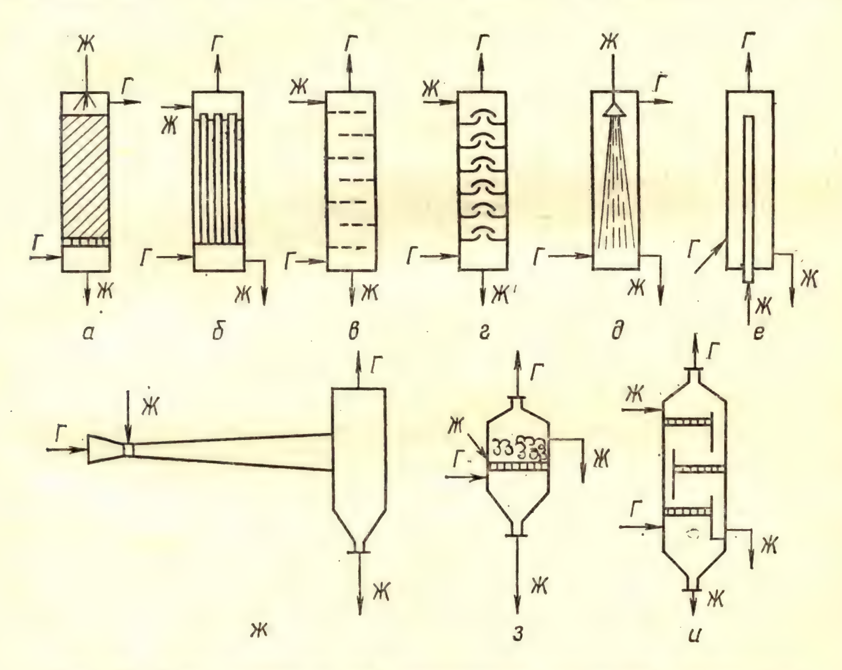


Рис. 48. Типы реакторов для гетерогенных процессов между газами и жидкостями (Г — Ж):

а—е — колонные реакторы; *а, б* — пленочные: *а* — с насадкой; *б* — трубчатый; *в, г* — барботажные: *в* — с ситчатыми тарелками, *г* — с колпачковыми тарелками; *д, е* — реакторы с разбрызгиванием жидкости: *д* — полый, *е* — циклонный; *ж* — реактор с распылением жидкости; *з, и* — пенные реакторы; Г — газ; Ж — жидкость

риментально. При расчетах часто пользуются фиктивной величиной F (площадь сечения реактора, объем жидкой фазы).

Приемы ускорения абсорбционно-десорбционных процессов зависят от области протекания процесса. В кинетической области, когда абсорбция сопровождается медленной химической реакцией, для ее ускорения повышают температуру, начальные концентрации реагентов, давление. Скорость абсорбции в диффузионной области увеличивают: а) развитием межфазной поверхности; б) турбулизацией и интенсивным перемешиванием газа и жидкости для повышения коэффициента массопередачи; в) понижением температуры для увеличения движущей силы процесса Δp или ΔC (снижения p^* или C^*); г) повышением начальной концентрации поглощаемого компонента в газе $p_{г.н}$ или общего давления P.

Реакторы для гетерогенных превращений в системе Г—Ж не имеют характерных особенностей и являются типовой химической аппаратурой, в которой на химических заводах осуществляют как физические процессы и операции: испарение, дистилляцию и ректификацию, промывку газов, теплообмен, так и хемосорбционные процессы (в производстве минеральных кислот, соды, органических веществ). Основные типы реакторов для взаимодействий между жидкостями и газами показаны на рис. 48. Реакторы типа рис. 48, *а*, *б* работают при режиме, близком к идеальному вытеснению, рис. 48, *в—е* — при режиме вытеснения по газу и смещения по жидкости, а рис. 48, *ж—и* — при режиме, близком к полному смешению. Фактически все эти реакторы работают при промежуточных режимах, в той или иной мере приближающихся к идеальным моделям перемешивания. Поскольку превращения в системе Г—Ж происходят при относительно низких температурах, то при футеровке реакторов кроме силикатных материалов широко применяются пластические массы и резины.

4. Процессы и реакторы для системы твердое — жидкость (Т—Ж)

Многие химические производства основаны на процессах с участием твердых и жидких реагентов — адсорбция и десорбция твердыми поглотителями растворенных веществ, растворение и кристаллизация из растворов, плавление и кристаллизация из расплавов, полимеризация жидких мономеров в твердые полимеры, диспергирование твердых тел в жидкости и многие другие.

Адсорбцией на активированном угле, силикагеле, цеолитах и других адсорбентах извлекают металлы из растворов, очищают смазочные масла и другие нефтепродукты, осветляют технические растворы, выделяют иод из буровых вод. Большое значение как сорбенты имеют высокомолекулярные ионообменные смолы, при помощи которых ведут такие крупномасштабные операции, как умягчение воды, извлечение урана из растворов и пульп, очистку от примесей формалина, спиртов, сахаров, вин. Десорбцией получают уловленные

вещества в более концентрированном виде, одновременно регенерируя сорбент.

Растворение твердых веществ в жидкостях — один из наиболее распространенных приемов в химической технологии. Условно растворение можно разграничить на физическое и химическое. В первом случае происходит лишь разрушение кристаллической решетки, и растворенный компонент может быть снова выделен в твердом виде путем кристаллизации. Такой тип растворения применяют в производстве минеральных солей. При химическом растворении при взаимодействии растворителя и растворенного вещества природа его изменяется и кристаллизация вещества в первоначальном виде, как правило, невозможна. Характерным примером может служить растворение металлов в кислотах при травлении поверхности металлов, при получении медного купороса из медных отходов и серной кислоты.

Особое значение в технологии имеет избирательное растворение твердых веществ — экстрагирование и выщелачивание, основанные на разной растворимости компонентов смеси в различных растворителях. Процессы растворения, экстрагирования и выщелачивания на практике обычно сопровождаются кристаллизацией из растворов. Кристаллизация особенно широко применяется в производстве солей и минеральных удобрений, в металлургии.

Равновесие в системе Т—Ж описывается правилом фаз и выражается диаграммами фазового состояния. На расчетах с помощью фазовых диаграмм основана технология силикатных материалов, технология минеральных солей, кальцинированной соды. Для обратимых химических процессов с участием твердых и жидких реагентов равновесие характеризуется константами равновесия химических реакций в жидкой фазе.

Скорость процессов в системе Т—Ж можно рассмотреть на примере растворения или выщелачивания, которые, как правило, идут в диффузионной, или переходной, области. При режиме неполного смешения в общем виде

$$u = kF\,(C_{\text{нас}} - C), \qquad (V.26)$$

где C — концентрация растворенного вещества в жидкой фазе; $C_{\text{нас}}$ — равновесная концентрация растворенного вещества (концентрация насыщения); $k = D/\delta$ — коэффициент скорости растворения; D — коэффициент диффузии растворенного вещества; δ — условная толщина пограничного диффузионного слоя.

Скорость физического растворения определяют с помощью теории подобия в виде критериальных уравнений типа

$$\mathrm{Nu} = f\,(\mathrm{Re},\ \mathrm{Pr},\ \mathrm{Ar}). \qquad (V.27)$$

Например, для растворения взвешенных кристаллов соли

$$\frac{kl}{D} = A\left(\frac{\nu}{D}\ \frac{gl^3}{\nu^2}\ \frac{\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{т}}}\right), \qquad (V.28)$$

где l — средний линейный размер частицы; $\rho_т$, $\rho_ж$ — плотность твердых частиц и растворителя.

Скорость химического растворения выражают общим уравнением (V.26), причем влияние химических и физико-химических параметров учитывается величиной k.

Для переходной области (при w, ν, ρ = const)

$$k = \frac{k_1 D/\delta}{k_1 + D/\delta} = \frac{k_1 D}{k_1 \delta + D}, \qquad \text{(V.29)}$$

где k_1 — константа скорости химической реакции на поверхности раздела фаз, которая с повышением температуры изменяется по закону Аррениуса (III.40). Для кинетической области $k = k_1$.

Если на поверхности твердого вещества идет быстрая химическая реакция, продукты которой диффундируют в раствор, то движущей силой растворения является концентрация активного вещества растворителя $C_р$:

$$u = kFC_р. \qquad \text{(V.30)}$$

Такой тип кинетического уравнения характерен для растворения металлов из оксидов и карбонатов в кислоте.

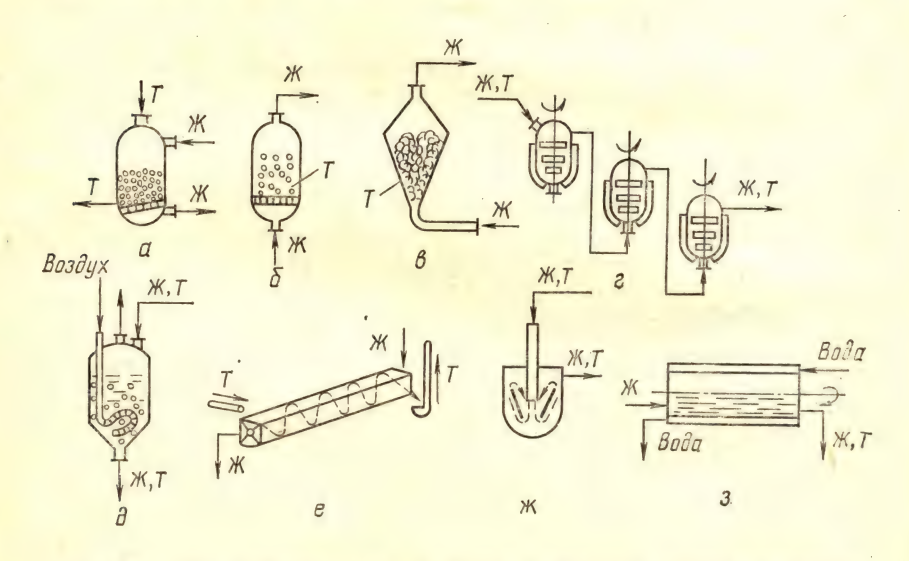


Рис. 49. Типы реакторов для процессов с участием жидких и твердых реагентов (Ж — Т):

а — с фильтрирующим слоем твердого реагента; *б, в* — реакторы взвешенного слоя (*б* — с обычным взвешенным слоем, *в* — с фонтанирующим слоем); *г—е* — реакторы с перемешивающими устройствами (*г* — с механическими мешалками, *д* — с пневматическим перемешиванием, *е* — со шнеком); *ж* — струйно-циркуляционный смеситель; *з* — трубчатый (барабанный) реактор; Т — твердый реагент; Ж — жидкость

Растворение, выщелачивание, экстрагирование интенсифицируют прежде всего увеличением межфазной поверхности F, равной поверхности твердого тела; для этого измельчают твердое вещество, увеличивают его пористость и создают условия полного омывания твердой поверхности жидкостью. Активное перемешивание особенно ускоряет процессы в диффузионной области, так как увеличивается скорость диффузии и выравниваются концентрации в жидкой фазе. Эффективным приемом интенсификации растворения и выщелачивания служит повышение температуры, увеличивающее скорость как массообменных стадий, так и химических реакций.

Реакторы для процессов Т—Ж (рис. 49) так же, как реакторы Ж—Г, являются типовой химической аппаратурой. В них производят как физические операции (растворение, экстрагирование, кристаллизацию), так и химические процессы. Приемы развития поверхности контакта фаз и их относительного перемещения зависят от изменений, претерпеваемых твердой фазой. При изменении размеров и формы твердых частиц (растворение) широко применяют реакторы с перемешивающими устройствами. Другой прием ускорения относительного перемещения фаз — это пропускание жидкости через фильтрующий или взвешенный слой твердого материала. Этот прием применяется и тогда, когда твердые частицы не изменяют форму и размер (ионообмен).

Реактор с фильтрующим слоем (рис. 49, *а*) представляет собой колонну, в которой укреплена горизонтальная или наклонная решетка, поддерживающая слой кусков или гранул твердого пористого материала (адсорбента, спека), через который пропускают жидкость. Реакторы с фильтрующим слоем работают при режиме, близком к идеальному вытеснению; они малоинтенсивны. Реакторы со взвешенным слоем твердого вещества (рис. 49, б, *в*) работают непрерывно, при режиме, близком к полному смешению. При небольшой разности плотностей твердой и жидкой фаз и малых размерах твердых частиц можно применять реакторы с фонтанирующим слоем (рис. 49, *в*). В таких реакторах отсутствуют металлические полки (решетки), что позволяет применять агрессивные среды. Для растворения, выщелачивания, экстрагирования, полимеризации широко применяют аппараты с механическим и пневматическим (рис. 49, *г*, *д*), а также с другими приемами перемешивания, например с помощью шнека (рис. 49, *е*) и струйного смешения (рис. 49, *ж*). Реакторы с перемешивающими устройствами (за исключением шнекового) работают при режиме, близком к полному смешению и поэтому изотермичны. Реакторы смешения типа 49, *г*, *д* применяются и для гомогенных жидкофазных взаимодействий (см. рис. 45), а также для взаимодействия несмешивающихся жидкостей (гетерогенная система Ж—Ж). Процесс кристаллизации часто ведут в барабанных трубчатых реакторах (49, *з*), работающих при режиме, близком к идеальному вытеснению.

Реакторы для взаимодействия жидких и твердых реагентов выполняются из черных металлов, защищенных от коррозионного разрушения футеровкой, замазками, гуммировкой (покрытие резиной), эмалированием и др.

5. Процессы и реакторы в системе газ — твердое (Г—Т)

Некаталитические процессы в системе Г—Т широко применяются в химической промышленности. К ним относятся адсорбция и десорбция газов на твердых сорбентах, возгонка и конденсация паров твердых веществ, пиролиз твердого топлива, различные виды обжига твердых материалов. Наиболее характерны для системы Г—Т обжиг твердых материалов и адсорбционные процессы.

Обжиг — это высокотемпературная обработка зернистых твердых материалов с целью получения твердых и газообразных продуктов, а также для придания твердым материалам механической прочности (технология силикатов). При обжиге могут идти разнообразные физико-химические процессы — пиролиз, возгонка, диссоциация, кальцинация и др. — в сочетании с химическими реакциями в твердой фазе, между газообразными и твердыми реагентами, а также в газовой фазе. В процессе обжига происходит частичное расплавление твердых веществ с образованием жидкой фазы, которая взаимодействует с другими фазами. Одно из основных превращений при обжиге — это термическая диссоциация твердых веществ.

Адсорбция — это процесс поглощения газов поверхностью твердых сорбентов. Адсорбция газов применяется для улавливания ценных летучих растворителей. Последующей десорбцией (отдувкой) адсорбированных растворителей производят их регенерацию (рекуперацию). Адсорбция применяется для очистки воздуха от токсичных газов и паров, для разделения сложных газовых смесей на компоненты и т. д. Адсорбция и десорбция играют видную роль в гетерогенном катализе, так как являются стадиями каталитического превращения вещества. Адсорбционные процессы происходят только на поверхности твердого сорбента.

Равновесие адсорбционных процессов характеризуется законом распределения газового компонента между газом и твердой поверхностью. Адсорбционное равновесие выражается уравнением изотермы адсорбции

$$G_a = f(p^*),$$

которое в форме изотермы Лэнгмюра записывается так:

$$G_a = \frac{ABp^*}{1 + Ap^*}, \qquad (V.31)$$

где G_a — количество вещества, поглощенное массовой (или объемной) единицей сорбента; A, B — константы, зависящие от свойств сорбента и поглощаемого вещества; p^* — равновесное парциальное давление адсорбируемого газа.

Для взаимодействий твердых и газообразных реагентов, сопровождаемых обратимой химической реакцией, равновесные концентрации и равновесный выход продукта x_p рассчитываются с помощью константы равновесия, которую выражают через равновесные концентрации только газообразных реагентов и продуктов реакции, так

как давление насыщенных паров твердых веществ мало и стабильно. Для большинства высокотемпературных процессов обжига и газификации твердых веществ равновесие практически полностью сдвинуто в сторону конечных продуктов и поэтому рассматриваются только кинетические закономерности.

При изучении скорости процессов Г—Т, в частности кинетики обжига твердых материалов, часто принимают за основу модель сферической частицы с непрореагировавшим ядром. Согласно этой модели химическая реакция сперва происходит на поверхности твердой частицы, а затем постепенно проникает в глубь частицы с образованием слоя твердых, пористых продуктов реакции («золы»). Элементарные стадии процесса следующие: а) диффузия газообразного реагента из потока газа к твердой поверхности; б) внутренняя диффузия газообразного реагента через слой «золы»; в) химическая реакция на поверхности твердого реагента; г) диффузия газообразных продуктов реакции через слой «золы»; д) внешняя диффузия газообразных продуктов в ядро газового потока. Общее кинетическое уравнение для данной модели взаимодействия твердых и газообразных реагентов имеет вид

$$u = kF\Delta C = \frac{1}{1/k_{\text{г}} + 1/k_{\text{з}} + 1/k_{\text{т}}} F\Delta C, \qquad (\text{V}.32)$$

где u — средняя скорость процесса за время τ, необходимое для продвижения реакции до центра частицы; $k_{\text{г}}$ — коэффициент массопередачи ($1/k_{\text{г}}$ — сопротивление газовой пограничной пленки); $k_{\text{т}}$ — кон-

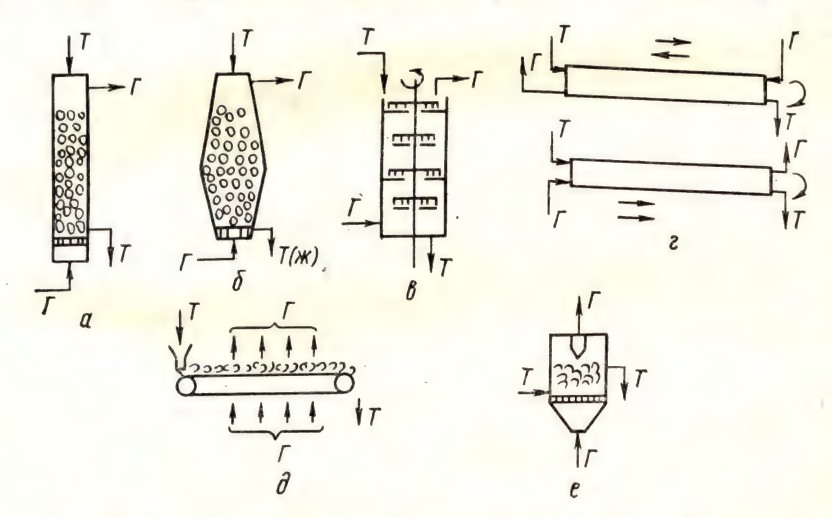


Рис. 50. Типы реакторов для процессов в системе Г — Т для политермического (*а* — *д*) и изотермического (*е*) режимов:

а — противоточный: загрузка и выгрузка твердых материалов систематическими порциями; *б* — противоточный с движущейся твердой фазой, идеального вытеснения; *в* — полочный с механической мешалкой, режим идеального вытеснения; *г* — барабанный с вращающимся корпусом, идеального вытеснения по газу; *д* — с механическим перемешиванием (транспортом) слоя, идеальное вытеснение, перекрестный ток; *е* — со взвешенным слоем, режим полного смешения, перекрестный ток; *а*—*д* — политермические, *е* — изотермический

станта скорости химической реакции, отнесенная к единице твердой поверхности; $1/k_з = r_ч/2D$ — сопротивление слоя твердых продуктов реакции при его средней толщине, равной $r_ч/2$; $r_ч$ — радиус частицы; D — коэффициент внутренней диффузии газа (в порах частицы); ΔC — движущая сила процесса, эквивалентная концентрации газообразного реагента в газовой фазе; $\Delta C = C_г$.

Основные типы реакторов для процессов в системе Г — Т показаны на рис. 50. Некоторые производственные высокотемпературные процессы проводятся в автоклавах, контактных аппаратах, котлах, выпарных аппаратах и т. п. Большинство некаталитических процессов между твердыми и газообразными веществами основано на химических реакциях и осуществляется при высоких температурах. Химические реакторы, применяемые для таких процессов, имеют общие характерные особенности и называются печами.

Промышленной печью называется аппарат, в котором за счет горения топлива и других химических превращений или применения электрической энергии вырабатывается теплота, используемая для тепловой обработки различных веществ, которые при этом претерпевают ряд физических и химических превращений.

Законы теплопередачи аналогичны массопередаче. Общее уравнение теплопередачи в печах прямого нагрева, т. е. при непосредственном соприкосновении горячих газов с нагреваемым материалом, имеет вид

$$Q = \alpha F \Delta T, \tag{V.33}$$

где Q — количество теплоты, переданной за единицу времени; α — коэффициент теплоотдачи; F — теплопередающая поверхность; ΔT — движущая сила процесса (средняя разность температур между теплоносителем и нагреваемым объектом).

Из уравнения (V.33) видно, что для интенсификации тепловых процессов следует увеличивать: 1) движущую силу теплопередачи ΔT путем повышения температуры теплоносителя и применения противоточного движения теплоносителя и нагреваемого материала; 2) теплообменную поверхность F измельчением нагреваемого материала, энергичным перемешиванием его в потоке теплоносителя, в частности во взвешенном слое, и т. п.; 3) коэффициент теплоотдачи α за счет турбулизации потоков теплоносителя нагреваемого объекта. Уравнение теплопередачи при нагреве через стенку имеет вид

$$Q = k_т F \Delta T, \tag{V.34}$$

где $k_т$ — общий коэффициент теплопередачи, который равен

$$k_т = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2}}, \tag{V.35}$$

где α_1 — частный коэффициент теплоотдачи от теплоносителя к стенке аппарата; α_2 — частный коэффициент теплоотдачи от стенки аппа-

рата к нагреваемому объекту; $\sum \frac{\delta_i}{\lambda_i}$ — сумма термических сопротивлений, в которой δ_i — толщина стенки; λ_i — теплопроводность стенки. Величина i может быть равной единице — теплопередача через однослойную стенку; или больше единицы — теплопередача через стенку, покрытую, например, слоем накипи или химически стойким покрытием, и т. п.

Приемы увеличения Q для печей с нагревом через стенку аналогичны рассмотренным. Однако поверхность теплообмена увеличивают другими способами, а именно при помощи изогнутых и ребристых греющих поверхностей, конусообразных колец, насадок и т. п. При проектировании печей или других аппаратов, в которых химическое превращение обеспечивается теплообменом, основную задачу составляет определение коэффициентов теплопередачи $k_т$ (или частных коэффициентов теплоотдачи α_1 и α_2). Определение этих величин, как правило, осуществляется методами моделирования (математического или физического) с постановкой специального эксперимента. Величины $k_т$ и α зависят от многих гидродинамических и конструктивных параметров процесса.

В условиях конвективного теплообмена при интенсивном движении компонентов значение α (а следовательно, и $k_т$) определяется по эмпирическому критериальному уравнению

$$\mathrm{Nu}_т = A\,\mathrm{Re}^n \mathrm{Pr}_т^m \Gamma^r, \qquad (V.36)$$

где $\mathrm{Nu}_т = \alpha l/\lambda$ — тепловой критерий Нуссельта, в котором α — коэффициент теплопроводности; l — характеристический линейный размер; λ — коэффициент теплопроводности; $\mathrm{Re} = wl/\nu$ — критерий Рейнольдса; $\mathrm{Pr}_т = \nu c_p \rho/\lambda$ — тепловой критерий Прандтля; w — скорость потока; ν — кинематический коэффициент вязкости; c_p — теплоемкость при постоянном давлении; ρ — плотность газа или жидкости. При конструировании современных промышленных печей стремятся выполнять следующие условия: 1) обеспечить наиболее интенсивную передачу теплоты от источника к нагреваемому материалу, изделию или реакционной смеси; 2) получить наиболее высокий коэффициент использования теплоты; 3) иметь максимальный выход продукта при высоком качестве; 4) добиваться простоты и надежности конструкции с максимальной механизацией операций и автоматизацией режима.

Огромное разнообразие применяемых в промышленности высокотемпературных процессов привело к большому количеству различных типов и конструкций используемых печей. Промышленные печи классифицируют по отраслям производства, по технологическому назначению, источнику тепловой энергии, способу нагрева, способу загрузки сырья и т. п.

В общей химической технологии рассматриваются печи, предназначенные для осуществления различных химико-технологических процессов. С этой точки зрения наиболее удобно относить печи к тому или иному типу по принципу их устройства и работы. Примерная классификация печей по этому принципу приведена в табл. 1.

Таблица 1

Классификация промышленных печей по принципу их устройства и работы*

Типы печей	Название печей	Для каких процессов применяются
I. Шахтные	1. Доменная	Выплавка чугуна
	2. Печи цветной металлургии	Выплавка меди, свинца, никеля
	3. Известковая	Разложение карбонатов
	4. Газогенератор	Газификация твердого топлива
II. Полочные	Механическая	Обжиг колчедана, руд цветных металлов и солей
III. С распылением твердого материала	1. Печь пылевидного обжига	Обжиг колчедана и руд цветных металлов
	2. Сушило	Сушка материалов
IV. Взвешенного (кипящего) слоя	1. Обжиговая	Обжиг колчедана, руд цветных металлов, известняка
	2. Регенератор	Выжигание углерода с поверхности катализатора
	3. Газогенератор	Газификация и пиролиз твердого топлива
	4. Печь крекинга	Разложение тяжелых нефтяных фракций
	5. Сушило	Сушка зернистых материалов и паст
V. Барабанные вращающиеся	1. Цементная	Производство цементного клинкера
	2. Спекания	Производство глинозема
	3. Кальцинации	Обезвоживание глинозема, разложение гидрокарбоната натрия
	4. Обжиговая	Обжиг колчедана, глины, доломита, восстановление сульфатов и т. п.
	5. Сушило	Сушка различных материалов
VI. Туннельные	1. Обжиговая	Обжиг огнеупоров и керамики
	2. Пиролиза	Пиролиз древесины, сланца
	3. Плавильная	Плавка серной руды
	4. Сушило	Сушка огнеупорных и керамических изделий
VII. Камерные	1. Обжиговая	Обжиг керамики
	2. Отжиговая	Отжиг стекла
	3 Кольцевая	Обжиг огнеупоров, строительного кирпича и др.
	4. Коксования	Коксование твердого топлива
	5. Сушило	Сушка огнеупоров и керамики

Типы печей	Название печей	Для каких процессов применяются
VIII. Ванные	1. Отражательная	Выплавка стали, цветных металлов, стекла
	2. Конвертор	Выплавка и переплавка стали и цветных металлов
	3. Тигельная	Переплавка чугуна, термическая обработка металлов
	4. Горшковая	Плавка стекла, едкого натра
IX. Трубчатые	Пиролиза	Перегонка нефти и нефтепродуктов. Крекинг нефти, нефтепродуктов и каменноугольной смолы Пиролиз углеводородов в различных производствах
X. Электрические	1. Дуговая	Плавка и рафинирование цветных металлов, стали Электрокрекинг метана
	2. Сопротивления	Получение карбидов, кварцевого стекла, графита, сероуглерода и т. п.
	3. Комбинированная	Получение карбида, фосфора. Электролиз расплавов Получение электрокорунда, плавленых огнеупоров
	4. Индукционная	Переплавка металлов и сплавов, варка кварцевого стекла
XI. Циклонные	1. Сжигания	Сжигание твердого топлива
	2. Обжиговые	Обжиг колчедана, руд цветных металлов

* В табл. 1 приведены современные названия наиболее часто применяемых промышленных печей.

Некоторые типовые печи. Некоторые печи из приведенной классификации (полочные, кипящего слоя, трубчатые) будут рассматриваться при изучении отдельных производств. Наиболее распространены шахтные, барабанные, вращающиеся, ванные и электрические печи.

Шахтные печи представляют собой топливные печи прямого нагрева с выделением теплоты в самом нагреваемом материале за счет окисления твердого топлива, входящего в состав сырьевой смеси (шихты). Шихта образует в печи фильтрующий слой и движется противотоком дутью — газам, реагирующим с шихтой на поверхности и в порах кусков. Обе фазы находятся при режиме, близком к идеальному вытеснению.

Типичным представителем шахтных печей служит д о м е н н а я п е ч ь. Доменные печи (рис. 51) состоят из следующих основных

частей: засыпного аппарата, колошника, шахты, распара, заплечиков, горна, фурм и лещади. При помощи засыпного аппарата *1* шихту загружают в колошник каждые 10—15 мин. Из колошника через газоотводы *2* отводят газ. Сырьевая шихта движется вниз по шахте, имеющей вид усеченного конуса, подогревается, после чего происходят процессы восстановления железа. В горн через фурмы *11* вдувают горячий воздух для горения топлива. В области фурм температура достигает 1600—1800°С. Восстановленное в области распара (900°С) и заплечиков (1000°С) металлическое железо проходит зону высоких температур, плавится, насыщается углеродом и стекает в горн в виде чугуна. Шлак и чугун периодически выводятся из печи через летки *9* и *10*. Стальной кожух *3* доменной печи футеруется огне-

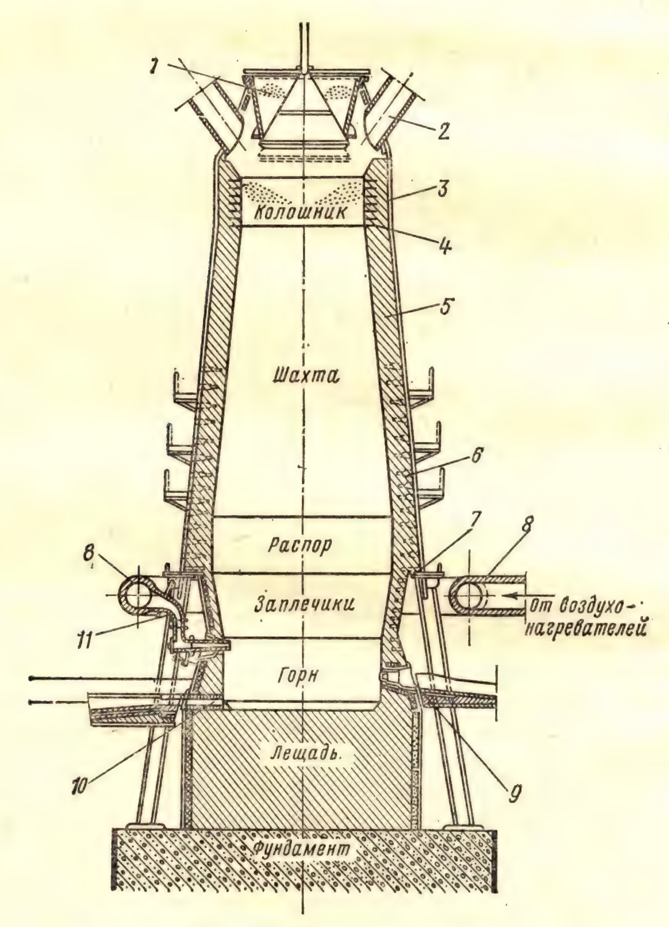


Рис. 51. Доменная печь:

1 — засыпной аппарат; *2* — газоотводы; *3* — стальной кожух; *4*, *5* — футеровка; *6* — холодильники; *7* — опорное кольцо; *8* — кольцевой воздухопровод; *9* — летка для чугуна; *10* — летка для шлака; *11* — фурменный рукав

упорным шамотным кирпичом *4*, *5*. Огнеупорная футеровка охлаждается специальными холодильниками *6*. Производительность доменных печей повышается увеличением их рабочего объема. Современные доменные печи имеют объем до 5000 м³ и обеспечивают выплавку стали до 4 млн. т в год. Печь такой производительности расходует свыше 10 железнодорожных эшелонов сырья в сутки.

Барабанные вращающиеся печи — топливные печи прямого нагрева, обогреваемые соприкосновением обжигаемого материала с факелом сгорания топлива и раскаленными топочными газами. Обжигаемые материалы подаются в загрузочную часть печи, а со стороны разгрузочной части через форсунки подается пылевидное, жидкое или газообразное топливо. Развитие реакционной поверхности и перемешивание твердого и газообразного реагентов происходит за счет вращения печи.

Примером барабанных вращающихся печей может служить обжиговая цементная вращающаяся печь (рис. 52). Современные цементные вращающиеся печи представляют собой мощные, высокопроизводительные агрегаты диаметром до 5 и длиной до 200 м. Печь состоит из стального барабана, футерованного огнеупорным кирпичом, загрузочного, разгрузочного и приводного устройств. Нагрев печи осуществляется сжиганием топлива при помощи форсунок; температура в зоне факела достигает 1600°С. Обжигаемый материал и горячие дымовые газы движутся противотоком друг другу. Приблизительно по такому же принципу устроены и другие барабанные печи (кальцинации, спекания в производстве глинозема, сушилки и т. п.). Однако некоторые из них (например, печь для кальцинации соды) могут работать и по принципу прямотока.

Ванными называются печи, в которых твердый материал плавится и подвергается дальнейшей термической и химической переработке в жидком состоянии. Это топливные печи прямого нагрева; теплота передается нагреваемому материалу конвекцией от горения газов и лучеиспусканием от факела горения топлива, раскаленных стен и свода печи.

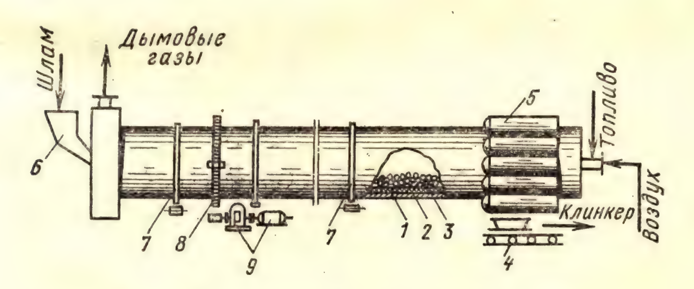


Рис. 52. Цементная вращающаяся печь:

1 — стальной корпус; *2* — футеровка; *3* — опорные бандажи; *4* — привод печи; *5* — приводная шестерня; *6* — питатель сырьевого шлама; *7* — холодильники-рекуператоры клинкера; *8* — конвейер для передачи цементного клинкера на склад; *9* — клинкер внутри печи

Ванные печи широко применяются в производстве сталей, цветных металлов, в стекловарении. В наиболее распространенных ванных отражательных печах, теплопередача осуществляется «отражением» теплоты от факела горящего топлива и нагретого свода к нагреваемому материалу. Примером таких печей может служить стекловаренная печь (рис. 53).

Электрические печи подразделяются на печи сопротивления, дуговые, комбинированные и индукционные.

В печах сопротивления проводником тока, обладающим большим сопротивлением, может служить или обжигаемый материал (прямой

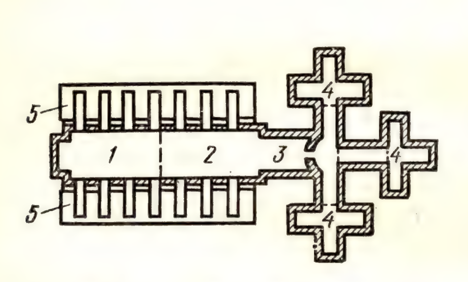


Рис. 53. Схема стекловаренной печи (вид сверху):

1 — зона варки; 2 — зона осветления; 3 — зона охлаждения; 4 — зона выработки стекла; 5 — дымовые каналы

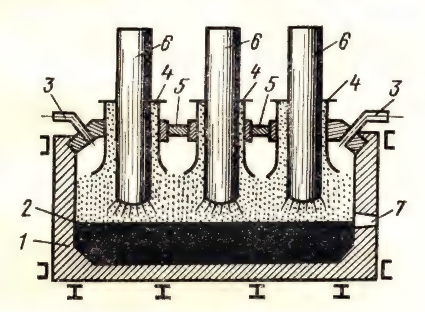


Рис. 54. Дуговая печь прямого нагрева для производства карбида кальция:

1 — корпус печи; 2 — угольные блоки; 3 — патрубок отвода газов; 4 — отверстия для подачи шихты; 5 — свод печи; 6 — электроды; 7 — летка для расплавленного карбида

нагрев), или специальные проводники (косвенный нагрев). В дуговых печах нагрев материала осуществляется за счет теплоты дуги, которая образуется или между электродом и нагреваемым материалом (прямой нагрев), или между двумя электродами (косвенный нагрев). Комбинированные печи работают на сочетании обоих принципов, т. е. с использованием дуги и сопротивления материала. Так, например, электродуговая печь прямого нагрева для производства карбида кальция (рис. 54) представляет собой металлический корпус *1*, выложенный огнеупорным кирпичом. В свод печи *5* вставлены электроды *6*. Нижний под печи, имеющий уклон к месту выгрузки карбида, выложен угольными блоками *2*. Около электродов расположены отверстия *4* для подачи шихты. Реакционные газы отводятся через патрубки *3*, а расплав карбида — через летку *7*. Мощность современных карбидных печей достигает 40 тыс. кВт.

Циклонные печи представляют собой высокоинтенсивные агрегаты с тангенциальным движением обрабатываемого материала и воздуха, подаваемого на сжигание. Благодаря этому происходит сильное завихрение потока, резкое ускорение процессов тепло- и массопереноса, за счет чего развиваются очень высокие температуры.

Так, например, предложена цилиндрическая циклонная печь для обжига серного колчедана (рис. 55) с тангенциальным вводом вторичного воздуха, которая характеризуется интенсивностью по колчедану 10—11 т/м³ в сутки (тогда как высокопроизводительная печь пылевидного обжига имеет интенсивность до 1 т/м³ в сутки). При этом в печи развивается температура до 1400° С и образующийся огарок удаляется из печи в жидком виде. Благодаря высокой температуре процесса остаточное содержание серы в огарке ниже 1%. Расплавленный огарок поступает в ванну и застывает в виде гранул диаметром 5—8 мм. Его можно использовать в доменном процессе. Концентрация SO_2 в газе доходит до 14%, а отсутствие пыли в газах обжига существенно упрощает последующую схему переработки его на серную кислоту.

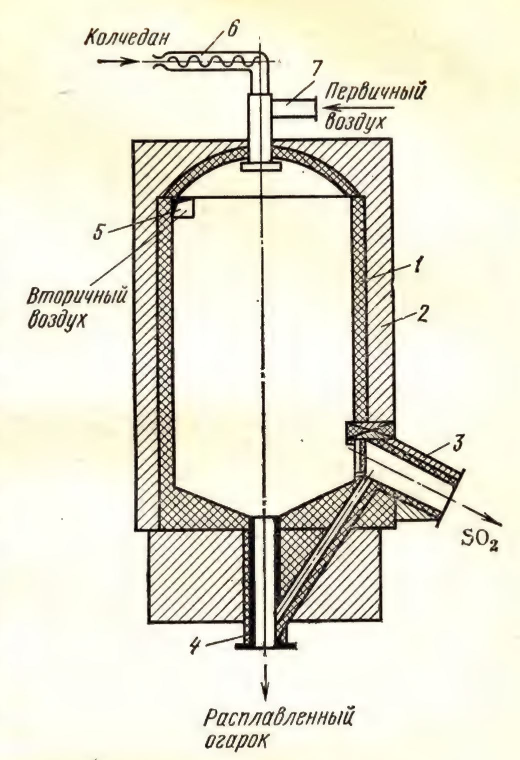


Рис. 55. Циклонная печь

1 — футеровка; *2* — кладка; *3* — газоход для отвода обжигового газа; *4* — патрубок для отвода расплавленного огарка; *5* — газоход вторичного воздуха; *6*, *7* — патрубок первичного воздуха

6. Процессы в системах твердое — твердое (Т—Т), жидкость — жидкость (Ж—Ж) и многофазные

Процессы с участием двух и более твердых фаз (Т—Т) обычно представляют собой спекание твердых веществ при их обжиге.

Спекание — это получение твердых пористых кусков из пылевидных или порошкообразных материалов при их нагреве до температуры ниже температуры плавления $t_{пл}$. Реакции между твердыми веществами без участия жидкой или газообразной фазы идут очень медленно из-за мало развитой межфазной поверхности F и малых скоростей диффузии. Фактически промышленные процессы спекания в смеси твердых веществ идут с участием газовой или жидкой фазы. Спекание применяется при агломерации руд в порошковой металлургии, в производстве глинозема (оксида алюминия); особенно широко процессы спекания используются в технологии силикатных материалов и изделий — вяжущих веществ, керамики, огнеупоров и др.

П р о ц е с с ы, происходящие между реагентами в д в у х н е с м е ш и в а ю щ и х с я ж и д к и х ф а з а х (Ж—Ж), включают экстрагирование, эмульгирование и деэмульгирование. Э к с т р а г и р о в а н и е основано на избирательной растворимости жидкостей в различных растворителях. Оно применяется в том случае, если ректификация жидкой смеси невозможна (низкая термическая стойкость, близость температур кипения компонентов и др.). Экстрагирование используется при очистке нефтепродуктов, при извлечении фенола из надсмольных и сточных вод коксования и полукоксования, в производстве анилина, брома, иода. Э м у л ь г и р о в а н и е — процесс диспергирования одной жидкости в другой, а д е э м у л ь г и р о в а н и е — расслоение эмульсий на исходные жидкости. Эмульсии и, следовательно, эмульгирование применяют в производстве лекарств, пищевых продуктов, пигментов и красок, а также для получения многих высокомолекулярных соединений методом эмульсионной полимеризации. Примером деэмульгирования может служить обезвоживание нефти путем разрушения ее эмульсии с водой с применением ультразвука или других методов.

Реакторы для гетерогенных жидкофазных процессов аналогичны гомогенным реакторам (см. рис. 45). Они обычно имеют перемешивающие устройства и внутренние теплообменники. В промышленности для взаимодействия несмешивающихся жидкостей используют реакторы периодического и непрерывного действия, единичные и каскады (см. рис. 45 и 49). Экстрагирование осуществляют также в колоннах с насадкой или ситчатыми полками, при противоточном режиме движения жидких фаз: тяжелая жидкость сверху вниз, а легкая — снизу вверх.

М н о г о ф а з н ы е с и с т е м ы и соответствующие им процессы встречаются во многих химических производствах. К типичным многофазным процессам можно отнести выплавку чугуна и стали в металлургии, где участвуют две-три твердые, две жидкие и газообразные фазы; карбонизацию аммиачно-солевого раствора в производстве соды, где в результате взаимодействия диоксида углерода с раствором хлорида натрия, насыщенным аммиаком, образуется твердый гидрокарбонат натрия и т. д. Скорость многофазных процессов определяется тем взаимодействием между двумя какими-либо фазами, которое протекает наиболее медленно.

7. Новые некаталитические процессы в промышленности

К новым приемам усовершенствования некаталитических процессов относятся, например, плазмохимические процессы и с использованием ультразвука. П л а з м о х и м и ч е с к и е процессы возможны при сильном нагревании вещества, когда наступает термическая диссоциация, и молекулы газовой фазы разлагаются на атомы, превращающиеся затем в ионы. Плазма — это ионизированный газ, содержащий заряженные частицы: газовые ионы и свободные электроны. Вследствие ионизации плазма электропроводна, но она электронейтральна, так как положительные заряды ионов и отрицатель-

ные электронов в среднем взаимно нейтрализуются. Высокие температуры, при которых возникает плазма, создаются в электрической дуге в зоне высокочастотных газовых разрядов, при ядерных реакциях и др. Плазму условно разделяют на низкотемпературную ($T \simeq 10^3$—10^5 К) и высокотемпературную ($T \simeq 10^6$—10^8 К). В химической промышленности используется низкотемпературная плазма, в которой кроме газовых ионов и свободных электронов содержатся недиссоциированные молекулы. Молекулы и свободные радикалы в плазме вступают в химические реакции, скорость которых весьма велика, вследствие активирующего действия высокой температуры. Поскольку повышение температуры — один из главных приемов интенсификации химических реакций, то плазмохимические процессы весьма перспективны. В первую очередь в плазме целесообразно проводить эндотермические химические реакции, для которых равновесный выход продукта максимален при высоких температурах. Некоторые плазмохимические процессы уже реализованы в промышленном и полупромышленном масштабах — это получение ацетилена и технического водорода из метана природного газа; этилена и водорода из углеводородов нефти; синтез дициана из углерода и азота; синтез цианистого водорода из азота и углеводородов; получение пигментного диоксида титана и др. Большое будущее имеет реализация в плазме прямого синтеза оксида азота из атмосферного воздуха, который призван заменить существующий многостадийный метод синтеза и окисления аммиака (см. с. 234).

Аппаратура для плазмохимических процессов представляет собой сочетание плазмотрона, реактора и иногда закалочного устройства. На рис. 56 показана принципиальная схема дугового плазмоструйного аппарата. Плазма образуется в плазмотроне — цилиндрической камере с вольфрамовым катодом и медным кольцевым анодом, создающими дугу. Стенки плазмотрона защищены от действия высокой температуры интенсивным водяным охлаждением. Из плазмотрона плазменная струя через кольцевой анод вытекает в реактор, также охлаждаемый водой; для ускорения плазменной струи, содержащей продукты реакции, в реакторе установлено сопло. Из реактора продукционная смесь попадает в быстроохлаждаемое закалочное устройство (на рис. 56 не показано). Благодаря высокой скорости плазмохимических процессов (продолжительность их составляет 10^{-2}—10^{-5} с) размеры реакторов невелики и измеряются десятками сантиметров.

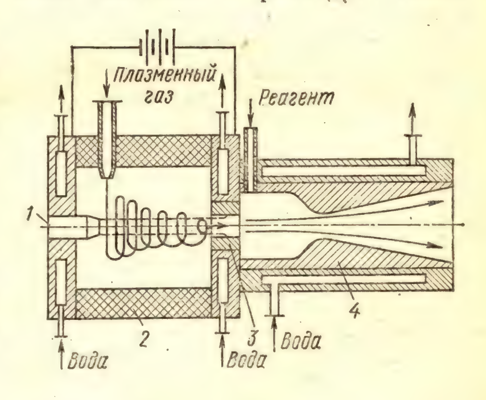


Рис. 56. Схема дугового плазмотрона с выделенной плазменной струей

1 — катод; *2* — изолятор; *3* — анод; *4* — сопло

Воздействие **у л ь т р а з в у к а**, т. е. упругих колебаний ультразвукового диапазона час-

тот, применяется в химической технологии главным образом для проведения физических операций химико-технологического процесса. Ультразвук применяется для диспергирования твердых и жидких веществ с получением суспензий и эмульсий, коагуляции аэрозолей и деэмульгирования, распыления жидкостей (в том числе расплавов), а также для управления кристаллообразованием, в частности для подавления образования кристаллов на стенках трубопроводов и т. д.

Механизм действия ультразвука состоит в механическом и специфическом воздействии упругих колебаний на обрабатываемую среду. В химической технике используются ультразвуковые колебания средней и высокой интенсивности в интервале 1—5 Вт/см² и более. Применение ультразвуковых волн воздействует и на скорость химических реакций (например, окислительно-восстановительные реакции в растворах, полимеризация в расплавах и др.).

ГЛАВА VI
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРЫ

Катализ — наиболее эффективное средство ускорения большинства химических реакций. Область применения каталитических процессов непрерывно увеличивается. Применение катализаторов дает возможность повышать скорость химических реакций в тысячи, а иногда в миллионы раз. Многие промышленные процессы удалось реализовать только в результате применения катализаторов. В основе почти 90% новых производств, освоенных за последние годы химической промышленностью, лежат каталитические процессы.

Катализ — не только средство увеличения производительности аппаратуры, но и способ повышения качества получаемых продуктов. Вследствие селективного (избирательного) действия многих катализаторов, которое ускоряет основные реакции и уменьшает скорость параллельных и побочных, продукты каталитического превращения оказываются значительно более чистыми. Отпадает необходимость в дополнительной очистке и концентрировании продуктов реакции, снижаются непроизводительные затраты сырья. Благодаря этому свойству каталитических реакций экономика процесса оказывается более высокой. Экономическая эффективность катализа проявляется еще и в том, что благодаря использованию катализаторов процесс, как правило, протекает при более низкой температуре, что уменьшает энергетические затраты.

Катализ применяется при получении важнейших продуктов основной химии: водорода, аммиака, серной и азотной кислот. Особенно широко используют катализ в производстве спиртов, кислот, альдегидов, фенола, синтетических смол и пластмасс, искусственных каучуков и моторных топлив, красителей, лекарств и т. п.

Катализаторами в современных каталитических процессах служат большинство элементов периодической системы и многие их со-

единения. Наиболее часто применяют в промышленности катализаторы: платину, железо, никель, кобальт и их оксиды, оксид ванадия (V), алюмосиликаты, некоторые минеральные кислоты и соли.

1. Сущность и виды катализа

Катализом называется увеличение скорости химических реакций или возбуждение их при воздействии веществ-катализаторов, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но восстанавливают свой химический состав с окончанием акта катализа. Обычно катализатор многократно вступает в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, и при этом образуется количество продукта, которое может превышать в тысячи и миллионы раз массу самого катализатора.

По принципу фазового состояния реагентов и катализатора каталитические процессы разделяют на две основные группы: *гомогенные* и *гетерогенные.*

При гомогенном катализе и катализатор, и реагенты находятся в одной фазе — газовой или жидкой. При гетерогенном катализе катализатор и реагенты или продукты реакции находятся в разных фазах; обычно применяются твердые катализаторы. Переходным от гомогенного к гетерогенному является микрогетерогенный катализ, при котором катализатор находится в коллоидном состоянии.

Катализатор, участвуя в отдельных промежуточных стадиях реакции, может изменять число и характер элементарных стадий, из которых складывается весь химический процесс. Сущность ускоряющего действия катализаторов состоит в понижении энергии активации E химической реакции в результате изменения реакционного пути с участием катализатора или осуществления реакции по цепному механизму при инициирующем действии катализатора. Однако в некоторых типах каталитических реакций одновременно с понижением E происходит уменьшение предэкспоненциального множителя k_0 в уравнении Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Вследствие этого повышение константы скорости каталитической реакции несколько замедляется.

Ускоряющее действие катализаторов отличается от действия других факторов: температуры, давления и концентрации реагентов. Катализаторы не смещают равновесия в системе, поскольку увеличивают скорость прямой и обратной реакций в одинаковой мере. Но так как прямая и обратная реакции ускоряются, равновесие достигается значительно быстрее. Катализатор со временем изменяется и после определенного срока службы может полностью необратимо потерять свою активность.

Активность катализатора — это мера ускоряющего действия его на данную реакцию. В зависимости от условий активность катализатора выражают энергией активации, или разностью скоростей катали-

тической и некаталитической реакций, или выходом целевого продукта основной реакции при заданных параметрах технологического режима. Наиболее часто активность A катализатора представляют как отношение константы скорости реакции с применением катализатора $k_к$ к константе скорости некаталитической реакции k при одинаковых параметрах технологического режима: концентрации реагентов, температуре, давлении и пр.

При одинаковых значениях предэкспоненциального множителя

$$A = \frac{k_к}{k} = \frac{e^{-E_к/RT}}{e^{-E/RT}} = e^{\Delta E/RT}, \qquad (VI.1)$$

где ΔE — разность энергий активации некаталитической E и каталитической $E_к$ реакций:

$$\Delta E = E - E_к. \qquad (VI.2)$$

Активность зависит от многих факторов: состава, величины и характера поверхности твердого катализатора, параметров технологического режима. При постоянстве движущей силы химической реакции активность катализатора определяется по уравнению (VI.1) или по формуле

$$A = u_к - u\,(1 - \varphi_к), \qquad (VI.3)$$

где $u_к$ и u — скорость химической реакции в присутствии катализатора и без него; $\varphi_к$ — доля объема реакционного пространства, занятая катализатором и недоступная для реагирующих веществ. Для сравнения активности катализатора какой-либо химической реакции в разных условиях активность можно выразить через интенсивность каталитического процесса, т. е.

$$A = G_п/v\tau, \qquad (VI.4)$$

где $G_п$ — количество продукта, полученное за время τ; v — объем, занимаемый катализатором (насыпной объем). Чем выше активность катализатора, тем при более низкой температуре можно проводить процесс. Минимальная температура реакционной смеси, при которой процесс начинает протекать с достаточной для производства скоростью, называется *температурой зажигания*. С практической точки зрения благоприятны процессы, протекающие при более низкой температуре зажигания, которая зависит в основном от активности катализатора и состава реакционной смеси.

Как правило, все катализаторы работают в определенном температурном интервале. Нижний предел — температура зажигания. Верхний предел определяется термической устойчивостью катализатора, исходных веществ и продуктов реакции. Многие катализаторы имеют очень маленький рабочий температурный интервал — несколько десятков градусов. Поэтому работа с такими катализаторами требует особой тщательности и снижение температуры зажигания даже на несколько градусов благоприятно сказывается на процессе.

Важным свойством катализаторов является их *отравляемость, т. е. частичная или полная потеря активности под действием посторонних примесей в реакционной смеси, называемых контактными или катализаторными ядами.*

Контактными ядами могут быть самые различные вещества в зависимости от природы катализатора и вида реакции. К наиболее типичным ядам относятся соединения серы, в которых сера имеет неподеленные электронные пары: H_2S, CS_2, тиофен, меркаптаны и др.; синильная кислота HCN, оксид углерода, соли ртути, соединения фосфора, мышьяка, свинца и др.

Катализатор отравляется вследствие сорбции яда на поверхности катализатора. Поскольку сорбция может быть обратимой и необратимой, отравляемость катализатора также бывает *обратимая* и *необратимая*. При обратимом отравлении катализатор теряет свою активность лишь на период присутствия яда в зоне катализатора. При необратимом отравлении активность катализатора теряется безвозвратно, так как яды вступают во взаимодействие с контактной массой, образуя прочные соединения, не обладающие каталитическим действием. В этом случае катализаторы надо заменять или регенерировать.

Характер обратимой (*1*) и необратимой (*2*) отравляемости катализатора представлен на рис. 57. При обратимой отравляемости катализатора при подаче свежей газовой смеси, лишенной контактного яда, в момент времени τ_i активность его полностью восстанавливается (рис. 57, кривая *3*). Отравляемость α катализатора, характеризуемую уменьшением константы скорости реакции k, можно определить по формуле

$$\alpha = \frac{dk}{kdG_i}, \qquad \text{(VI.5)}$$

где G_i — количество яда, поступающего с газом на единицу массы катализатора.

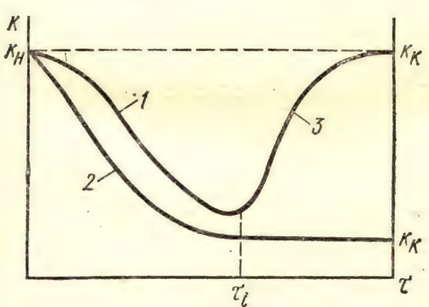


Рис. 57. Изменение константы скорости каталитической реакции при отравлении катализатора (в начале $k_н$, а в конце процесса $k_к$):

1 — обратимое отравление; *2* — необратимое отравление; *3* — восстановление активности при обратимом отравлении

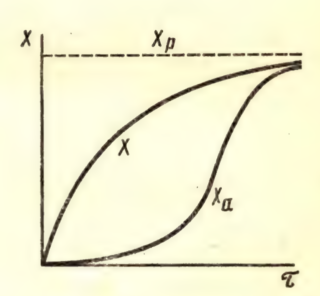


Рис. 58. Увеличение выхода продукта во времени при обыкновенном катализе (x) и автокатализе ($x_а$)

Катализатор может терять свою активность и при уменьшении активной поверхности из-за спекания или частичного оплавления поверхности катализатора, а также в результате осаждения на каталитической поверхности твердых продуктов реакции или пыли. Поэтому для увеличения срока службы катализаторов реакционные смеси тщательно очищают от механических твердых примесей и катализаторных ядов.

Некоторые катализаторы обладают избирательностью (селективностью) действия, т. е. из нескольких термодинамически возможных ускоряют лишь одну целевую реакцию. При этом температура протекания катализируемой реакции понижается, вследствие чего другие возможные реакции не идут.

Избирательность (селективность) действия катализатора $I_{кат}$ можно определить как отношение скорости образования целевого продукта к суммарной скорости превращения основного исходного реагента по всем направлениям:

$$I_{кат} = \frac{dG_п}{\frac{\nu_п}{\nu_{исх}} (1 - dG_{исх})}, \qquad (VI.6)$$

где $G_п$ — количество продукта; $G_{исх}$ — количество основного исходного реагента; $\nu_п/\nu_{исх}$ — соотношение стехиометрических коэффициентов при образовании продукта из основного исходного вещества.

Общую (интегральную) селективность действия катализатора можно определить по формуле

$$I_{кат} = \frac{G_п}{G} = \frac{G_п}{G_п + G_{поб}}, \qquad (VI.7)$$

где $G_п$ — количество основного реагента, превращенное в целевой продукт; $G_{поб}$ — количество исходного реагента, вступившего в побочные реакции; G — общее количество основного исходного реагента.

Селективное действие катализаторов оказывается благоприятным в очень многих производственных процессах. Примером высокой избирательности катализатора может служить процесс каталитического окисления аммиака в производстве азотной кислоты. Платиновый катализатор резко ускоряет основную реакцию окисления аммиака до монооксида азота:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O + Q$$

Побочные же, вредные, реакции окисления аммиака до полуоксида азота и элементарного азота

$$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O + Q$$

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O + Q$$

платиновым катализатором не ускоряются. Основная реакция представляет собой одну из самых быстрых каталитических реакций; для практически полного окисления аммиака до монооксида азота требуются всего десятитысячные доли секунды. В течение столь короткого

времени окисление аммиака за счет побочных реакций незначительно, что благоприятно сказывается на экономике процесса, так как непроизводительные расходы аммиака сводятся к минимуму.

Избирательность каталитического действия обеспечила промышленное производство из этилового спирта бутадиена — сырья для получения синтетического каучука.

В некоторых химических реакциях катализаторами являются продукты реакции. Такие реакции называются *автокаталитическими*. Для обычного катализа выход продукта x возрастает с течением времени по кривой (рис. 58), выражающей закон действующих масс, а для автокатализа $x_а$ вначале реакция протекает медленно, а затем ускоряется при накоплении продукта — катализатора и, наконец, снова замедляется при приближении к равновесию. К числу автокаталитических процессов относятся реакции, притекающие по цепному механизму, где катализаторами служат свободные радикалы. Для возбуждения же цепных реакций в реакционную смесь вводят инициатор, который, взаимодействуя с исходными веществами, приводит к образованию первых свободных радикалов, т. е. к зарождению цепи. Инициатор ускоряет процесс за счет снижения энергии активации, как и катализатор, но в отличие от обычных катализаторов расходуется в процессе реакции. К числу автокаталитических относятся и некоторые реакции разложения взрывчатых веществ, горения и полимеризации.

2. Гомогенный и гетерогенный катализ

Гомогенные каталитические реакции широко распространены в природе. Синтез белков и обмен веществ в биологических объектах совершается в присутствии биокатализаторов — ферментов. Примером промышленных гомогенных каталитических процессов могут служить реакции этерификации и омыления сложных эфиров, окисления метана до формальдегида с помощью оксидов азота, алкилирования парафинов или бензола олефинами в присутствии трифторида бора или фтороводорода, некоторые реакции гидратации, окисления и т. п.

Механизм каталитического действия при гомогенном катализе заключается в образовании между реагирующими веществами и катализатором промежуточных соединений, которые иногда удается выделить или обнаружить аналитически. Ускорение процессов при участии катализаторов в подавляющем большинстве случаев происходит за счет снижения энергии активации в результате образования промежуточного продукта по сравнению с энергией активации образования некаталитического гомогенного активного комплекса. Представим, что некаталитическая бимолекулярная реакция протекает по схеме

$$A + B \rightarrow \underset{\text{активный комплекс}}{(AB)^*} \rightarrow D + \cdots$$

В присутствии катализатора К реакция будет протекать в три стадии:

1) образование промежуточного продукта АК в результате обратимого взаимодействия катализатора и одного из исходных веществ:

$$A + K \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AK \qquad (а)$$

2) образование активного комплекса в результате взаимодействия промежуточного продукта АК со вторым компонентом:

$$AK + B \overset{k_3}{\rightarrow} \underset{\text{активный комплекс}}{(AB)^*K} \qquad (б)$$

3) образование конечных продуктов и регенерация катализатора:

$$(AB)^*K \overset{k_4}{\rightarrow} D + K + \cdots \qquad (в)$$

где k_1, k_2, k_3 и k_4 — константы скоростей соответствующих реакций.

Снижение энергии активации при каталитическом течении реакции показано на рис. 59. Как видно из рис. 59, в присутствии катализатора реакция протекает по другому пути, в результате чего энергия активации процесса снижается на величину ΔE.

При гомогенном катализе в растворах каталитическое действие могут оказывать ионы водорода, гидроксила, солей, а также вещества, способствующие образованию свободных радикалов.

Катализ под действием ионов водорода или гидроксила называется *кислотно-основным*. Этот вид катализа наиболее распространен. Сущность его заключается в переходе протона от катализатора к реагирующему веществу (катализ кислотами) или от реагирующего вещества к катализатору (катализ основаниями). В дальнейшем протон перемещается в обратном направлении и катализатор регенерируется.

Если промежуточное взаимодействие связано с переносом электрона от одного реагирующего вещества к катализатору и от катализатора к другому реагирующему веществу, катализ называется *окислительно-восстановительным* или *гомолитическим*. К этой группе принадлежат реакции окисления, гидрирования и дегидрирования в растворах, ускоряемые ионами солей металлов с переменной степенью окисления и другими легкоокисляющимися и легковосстанавливающимися веществами. Примером может служить окисление иона SO_3^{2-} в растворе солей железа или марганца, которое применяется для регенерации H_2SO_4 из травильных растворов.

На скорость гомогенных каталитических реакций влияют многие факторы: активность катализатора, температура, концентрации катализатора и реагентов, интенсивность перемешивания и т. п. Влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и перемешивания на скорость гомогенной каталитической реакции подчиняется общим законам. Скорость любой каталитической реакции во многом зависит от активности применяемого катализатора и его концентрации. Влияние концентрации катализатора на скорость реакции представлено на рис. 60. При малых значениях $C_{кат}$ выход продукта x

за данный период времени примерно пропорционален концентрации катализатора, но с дальнейшим повышением $C_{кат}$ кривая переходит в затухающую.

Аппаратура гомогенного катализа обычно проста, поскольку проведение каталитических реакций в однородной среде технически легко осуществимо. Аппараты для проведения каталитических реакций

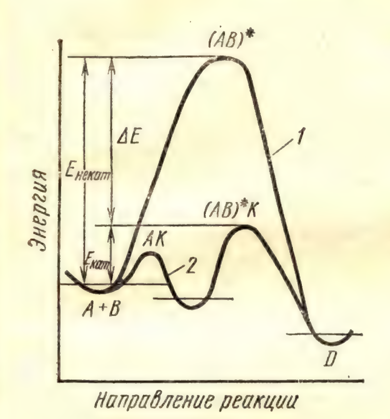


Рис. 59. Снижение энергии активации каталитической реакции:

1 — некаталитическая реакция; *2* — каталитическая реакция

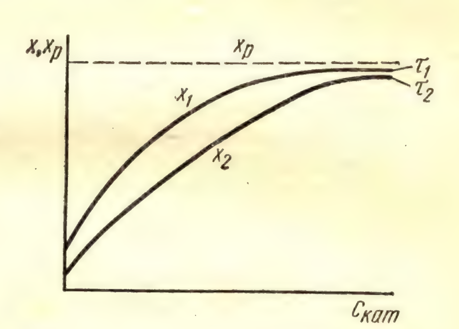


Рис. 60. Влияние концентрации катализатора $C_{кат}$ на выход продукта x (при P, T = const); время $\tau_1 > \tau_2$

в газовой фазе могут быть колоннами, камерами, трубчатыми теплообменниками и т. п. Жидкофазные гомогенные каталитические процессы осуществляют обычно в реакторах с различного рода перемешивающими устройствами.

Гетерогенный катализ в промышленности используется в бо́льших масштабах, чем гомогенный. Подавляющее большинство известных промышленных гетерогенных каталитических процессов основано на реакциях между газообразными веществами с участием твердых катализаторов, хотя известны и другие сочетания по фазовому состоянию между реагирующими веществами и катализатором.

Существует несколько различных теорий, объясняющих процесс катализа. Каждая из этих теорий, дополняя и развивая друг друга, объясняет ускоряющее действие твердых катализаторов. Из большинства теоретических положений видно, что важную роль для катализа играют *активные центры*, т. е. неоднородные участки поверхности, обладающие повышенной активностью. Общим для всех теорий катализа является образование на поверхности твердого катализатора промежуточного соединения адсорбционного типа. Характер этого соединения может быть различным — активный комплекс или активный ансамбль, определенного рода геометрическое образование — «мультиплет» или химическое соединение с участием свобод-

ных электронов катализатора. А свойства такого промежуточного соединения определяют направление и, если процесс лежит в кинетической области, скорость химического превращения, уровень активности катализатора и другие каталитические характеристики.

Катализаторы, как правило, представляют собой пористые твердые тела, имеющие высокоразвитую внутренную поверхность. Весь каталитический процесс на твердом пористом катализаторе можно представить в виде пяти самостоятельных стадий, условно приняв следующую последовательность их прохождения:

1) диффузия реагирующих веществ из потока к поверхности зерна катализатора и внутри пор, имеющихся в зерне;

2) активированная адсорбция (хемосорбция) на поверхности катализатора с образованием промежуточных поверхностных соединений «реагент — катализатор»;

3) перегруппировка атомов с образованием промежуточного соединения «продукт — катализатор»;

4) десорбция продукта с поверхности катализатора;

5) диффузия продукта с поверхности катализатора сначала внутри пор и затем от поверхности зерна в общий поток.

Общая скорость суммарного каталитического процесса лимитируется наиболее медленной стадией. Если этой стадией является один из диффузионных этапов, то катализ проходит в диффузионной области. Причем различают внешне- и внутридиффузионную области. Если же наиболее медленна вторая, третья или четвертая стадии, то процесс идет в кинетической области. Общее уравнение скорости каталитического процесса, протекающего в кинетической области, с учетом основных технологических параметров (концентрации, температуры, давления и активности катализаторов):

$$u = \frac{dG_n}{d\tau} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} v \Delta C P_1^n, \qquad (VI.8)$$

где $\frac{dG_n}{d\tau}$ — приращение количества продукта во времени; k_0 — предэкспонента уравнения Аррениуса; e — основание натуральных логарифмов; E — энергия активации на данном катализаторе; R — универсальная молярная газовая постоянная; T — температура; v — насыпной объем катализатора; ΔC — движущая сила процесса при атмосферном давлении; P_1 — безразмерное давление, т. е. отношение действительного давления к атмосферному; n — порядок реакции.

Если скорость реакции выражать через $dC_n/d\tau$ или $dx/d\tau$, то в правой части уравнения (VI.8) v принимается равным 1.

Для аппаратов смешения

$$u = G_n/\tau, \quad \text{или} \quad u = C_n/\tau, \quad \text{или} \quad u = x/\tau.$$

К кинетической области происходят процессы на малоактивных катализаторах с мелкими размерами зерен и крупными порами при турбулентном режиме потока реагентов и при относительно низких

температурах. Увеличение скорости катализа в кинетической области достигается повышением температуры.

Если каталитический процесс идет во внешнедиффузионной области, то его скорость определяется коэффициентом диффузии реагентов и продуктов реакции в газе. По закону Фика при постоянстве условий диффузии

$$u = \frac{dG}{d\tau} = -D_э S \frac{dC}{dz}, \qquad (VI.9)$$

где G — количество компонента, перенесенное за время τ в направлении z, перпендикулярном к поверхности зерна, при концентрации C диффундирующего компонента в ядре потока реагентов (продуктов реакции); S — свободная поверхность зерен (гранул, проволок) катализатора; $D_э$ — эффективный коэффициент диффузии, определяемый совокупностью молекулярной и турбулентной (конвективной) диффузии.

Во внешнедиффузионной области происходят процессы на высокоактивных катализаторах, обеспечивающих большую скорость химических реакций (см. гл. IX).

Во внутридиффузионной области, когда общая скорость процесса тормозится диффузией реагентов (продуктов реакции) в порах катализатора, время, необходимое для диффузии в поры на глубину l, можно определить по формуле

$$\tau = l^2/2D_э. \qquad (VI.10)$$

Величину $D_э$ определяют в зависимости от соотношения размеров пор и длины свободного пробега молекул λ. При $\lambda < 2r$ определяют $D_э$ как коэффициент молекулярной диффузии $D_э = D$, а при $\lambda > 2r$ определяют $D_э = D_к$ по формуле Кнудсена

$$D_к = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \qquad (VI.11)$$

где r — радиус поры; M — молярная масса диффундирующего вещества.

Если скорость лимитируется внутренней диффузией, то для ускорения процесса в целом стремятся при изготовлении катализаторов развить их пористость и уменьшить размеры зерен. Снижение энергии активации гетерогенного каталитического процесса можно представить такой же схемой, как и для гомогенного катализа (см. рис. 59).

Основным этапом всякого каталитического акта является активированная адсорбция, которая имеет химическую природу и обусловлена валентными связями. Экспериментально установлено, что скорость активированной адсорбции с повышением температуры растет по тому же закону, что и скорость химической реакции.

Несмотря на то что уже много сделано с точки зрения объяснения механизма катализа, полностью природа каталитического акта еще не установлена и поэтому подбор катализаторов пока еще осуществляется опытным путем. Тем не менее можно говорить о том, что ката-

литические свойства веществ зависят от их ионной структуры, и сам процесс катализа обусловлен восприятием или передачей электронов или протонов аналогично процессу при окислительно-восстановительном или кислотно-основном гомогенном катализе.

При окислительно-восстановительном взаимодействии необходима определенная для данной реакции электронная структура твердого катализатора. С этой точки зрения характерны переходные металлы VIII группы периодической системы. Железо, например — классический катализатор синтеза аммиака. Кобальт, никель и металлы платиновой группы проявляют высокую активность в процессах гидрирования и дегидрирования и т. п.

3. Свойства твердых катализаторов. Контактные массы

В качестве твердых катализаторов могут быть использованы многие элементы периодической системы, а также различные их соединения. Промышленные катализаторы должны удовлетворять ряду требований, предъявляемых технологией: быть активными к данной реакции, возможно более стойкими к действию контактных ядов, сравнительно дешевыми, обладать высокой механической прочностью, термостойкостью, определенной теплопроводностью и т. п. Поэтому применяемые на практике катализаторы редко являются индивидуальными веществами и, как правило, представляют собой сложные смеси, называемые *контактными массами*. В состав контактной массы входят в основном три составные части: собственно катализатор, активаторы и носители.

Активаторы, или промоторы, — вещества, которые повышают активность катализатора. При этом промоторы могут и не обладать каталитическими свойствами.

Механизм действия активаторов разнообразен. Одной из причин активации катализатора считают образование химических соединений из катализатора и промотора, обладающих повышенной каталитической активностью. В образовании этих соединений иногда принимают участие реагирующие вещества или же продукты реакции. Промоторы могут образовать с катализатором твердые растворы, электронная структура которых обусловливает повышенную способность к протонному или электронному обменам. В других композициях активатор увеличивает поверхность каталитически активного вещества или повышает термостойкость катализатора. Иногда промотор значительно уменьшает отравляемость катализатора.

Носителями, или трегерами, называются термостойкие пористые вещества, на которые тем или иным способом наносят катализатор. Использование носителей преследует как технологические, так и экономические цели. Во-первых, при этом создается пористая контактная масса с богато развитой внутренней активной поверхностью, увеличиваются ее механическая прочность и термостойкость, во-вторых, экономится дорогой катализатор [платина, никель, оксид ванадия (V) и т. п.]. В некоторых случаях сами

носители могут быть активаторами. К типичным носителям катализаторов относятся силикагель, алюмосиликат, асбест, пемза, кизельгур, уголь, каолин, некоторые соли.

Активность катализатора зависит не только от его химического состава, но и от физических характеристик: величины зерен, пористости, размера пор и характера их поверхности. Поэтому активность катализатора зависит от способов его приготовления. Основные методы приготовления активных катализаторов: осаждение металлов в виде гидроксидов или карбонатов на носителе с последующей термической обработкой или же пропитка заранее изготовленных пористых носителей раствором, содержащим каталитически активное вещество.

Поскольку любой каталитический процесс протекает на поверхности контактной массы, скорость и глубина такого процесса во многом определяются поверхностью катализатора. Одной из основных характеристик контактных масс является удельная поверхность $S_{уд}$, т. е. поверхность единицы массы или объема катализатора. Для большинства промышленных катализаторов $S_{уд}$ составляет от нескольких десятков до нескольких сотен м²/г. Чтобы обеспечить столь высокую удельную поверхность, контактные массы должны быть материалами с высокой пористостью. Мелкие поры, пронизывая зерно контактной массы, создают внутреннюю поверхность, которая, как правило, в несколько сотен раз больше ее наружной поверхности.

Контактную массу при помощи формования выпускают в виде шариков, таблеток, зерен, колец, цилиндриков. В ряде случаев катализатор готовят в виде тончайших сеток из сплавов различных металлов (платинородиевопалладиевые сетки для окисления аммиака).

4. Технологический режим каталитических процессов

В любом технологическом процессе, в том числе и каталитическом, технологов интересует в основном два показателя: скорость протекания процесса, которая характеризует производительность оборудования, и выход готового продукта, определяющий полноту использования сырья, т. е. совершенство процесса.

Технологические приемы для увеличения скорости процесса различны для кинетической и диффузионной областей. Так, скорость химических стадий в первую очередь зависит от активности катализатора и температуры. Диффузионные процессы ускоряются с повышением температуры в меньшей степени, чем химические. Внешняя диффузия интенсифицируется турбулизацией потока реагирующей смеси, а диффузия к внутренней части зерен катализатора облегчается за счет измельчения зерен и увеличения их пористости. Повышение концентрации реагирующих веществ или давления ускоряет как диффузионные, так и кинетические стадии катализа.

Время нахождения реакционной смеси в зоне катализатора, так называемое время контакта, сказывается на каталитическом процессе. Увеличение времени контакта для необратимых каталитических процессов снижает суммарную скорость процесса (производительность

оборудования), но выход продукта при этом увеличивается так же, как и для некаталитических процессов.

Температурный режим при наличии катализатора определенной активности более всего влияет на скорость каталитического процесса. Для процессов, протекающих в кинетической области, повышение температуры всегда увеличивает скорость достижения равновесия, но равновесный выход с ростом температуры изменяется по-разному, в зависимости от знака теплового эффекта реакции.

Выход продукта *эндотермической каталитической реакции* увеличивается с повышением температуры в соответствии с принципом Ле Шателье. Действительный x и равновесный $x_р$ выходы в эндотермических процессах изменяются по одному закону. Однако при прочих равных условиях x значительно ниже равновесного при низких температурах и сближается с равновесным при более высоких температурах. Это видно на типичной эндотермической каталитической реакции взаимодействия метана с водяным паром на никелевом катализаторе по суммарному уравнению

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 + \Delta H$$

Зависимость степени конверсии метана от температуры при различном составе исходного газа представлена на рис. 61. Таким образом, для достижения максимального выхода продукта и высоких скоростей эндотермического каталитического процесса необходимо повышать температуру. Однако это можно делать до тех пор, пока подъем температуры не начнет сказываться на термостойкости сырья и продуктов реакции, конструкционных материалов, и т. п., т. е. на факторах, ограничивающих подъем температуры. Разобранные закономерности характерны для многих эндотермических каталитических реакций:

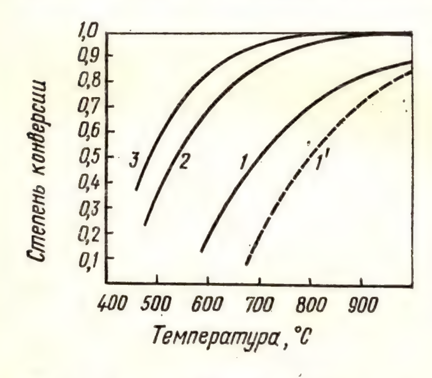


Рис. 61. Зависимость степени конверсии метана ($x_р$ и x) от температуры при различном составе природного газа (эндотермический процесс): 1 — $x_р$ при $CH_4 : H_2O = 1 : 1$; 2 — $x_р$ при $CH_4 : H_2O = 1 : 2$; 3 — $x_р$ при $CH_4 : H_2O = 1 : 3$; 1' — x при $CH_4 : H_2O = 1 : 1$

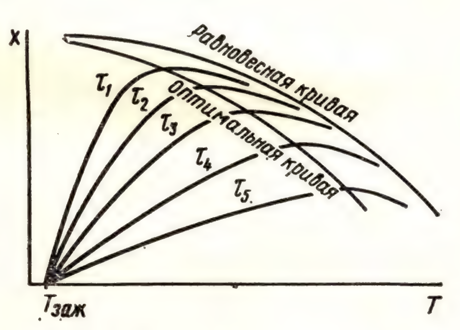


Рис. 62. Зависимость выхода продукта x от температуры при различном времени контактирования: $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4 > \tau_5$ (экзотермический процесс)

конверсии углеводородов с водяным паром, дегидрирования углеводородов, дегидратации и др.

Для обратимых экзотермических каталитических реакций, так же как и для обычных реакций (см. рис. 16), с повышением температуры равновесный выход продукта непрерывно уменьшается, а действительный имеет максимум в

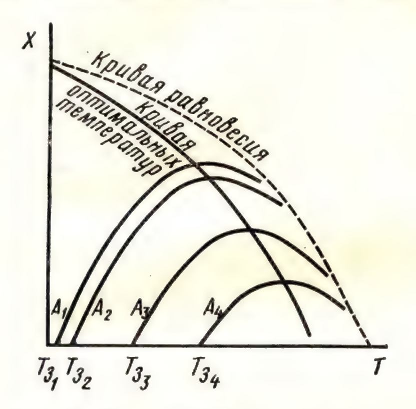


Рис. 63. Зависимость выхода продукта x от температуры для катализаторов различной активности $A_1 > A_2 > A_3 > A_4$ (экзотермический процесс)

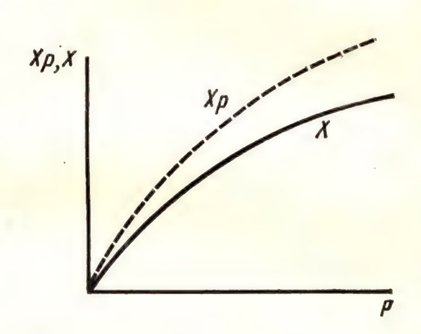


Рис. 64. Зависимость выхода продукта от давления:
$x_р$ — равновесный выход; x — действительный выход

области оптимальных температур. И абсолютный максимальный выход, и соответствующая ему оптимальная температура зависят от условий проведения процесса и в первую очередь от активности катализатора, концентрации реагирующих веществ и времени контактирования. Зависимость степени превращения x от времени контакта τ и активности катализатора A приведена на рис. 62 и 63 соответственно. На рис. 62 показано изменение положения кривых, связывающих фактический выход продукта x с температурой при различном времени контакта τ (температура зажигания катализатора $T_з$ и другие параметры технологического режима считаются неизменными). Если соединить точки максимальных выходов для каждого времени контактирования, то получится так называемая кривая оптимальных температур. Эта кривая показывает, что с увеличением τ для получения максимально возможного выхода продукта x следует снижать температуру процесса. На рис. 63 кривая оптимальных температур получена также соединением максимальных выходов для катализаторов различной активности $A_1 > A_2 > A_3$ и обладающих, следовательно, различной температурой зажигания $T_{з_1}$, $T_{з_2}$ и $T_{з_3}$. Приведенные кривые (рис. 62 и 63) типичны для реакций синтеза аммиака, каталитического окисления SO_2, конверсии монооксида углерода, синтеза углеводородов и др.

Однако влияние температуры не всегда так четко выражено. Так, при повышении температуры сверх некоторого предела для катали-

тических реакций окисления аммиака, синтеза метанола и этанола начинают протекать вредные побочные реакции. В таких случаях необходимо анализировать влияние температуры на каждую реакцию в отдельности. Это же относится и к таким процессам, которые складываются из нескольких реакций, особенно если они имеют различный знак теплового эффекта. Например, каталитический крекинг нефтепродуктов слагается из ряда эндо- и экзотермических реакций. И хотя суммарно он эндотермичен, к нему нельзя применять закономерности эндотермических процессов.

Давление влияет на выход продукта каталитического превращения в соответствии с принципом Ле Шателье. Поэтому повышенное и высокое давление очень широко применяют во многих промышленных каталитических процессах. Так, давление становится решающим фактором, когда активность катализатора и равновесный выход продукта невелики, как это наблюдается в процессах синтеза аммиака и метанола. Зависимость выхода продукта от давления приведена на рис. 64. Ход кривой типичен для многих газовых каталитических реакций, идущих с уменьшением объема. Для некоторых каталитических реакций, протекающих со значительным увеличением газового объема, благоприятным фактором, повышающим равновесный выход, является понижение давления. Поэтому некоторые процессы дегидрирования, дегидрации и другие ведут под вакуумом.

Концентрация реагирующих компонентов влияет на скорость каталитической реакции так же, как и на скорость обычных химических превращений. Однако чрезмерное повышение концентрации реагентов недопустимо вследствие ряда причин. Например, при высокой экзотермичности процесса и трудности отвода теплоты может произойти термическая порча катализатора (окисление SO_2), или реакционная смесь становится взрывоопасной (окисление NH_3).

5. Контактные аппараты

Если аппаратурное оформление гомогенного катализа не требует сооружений специальной конструкции, то аппаратура гетерогенного катализа, и особенно контактные аппараты, в которых газообразные реагенты взаимодействуют на твердых катализаторах, специфична и разнообразна. Контактные аппараты должны работать непрерывно, обладать высокой интенсивностью, обеспечивать температурный режим процесса, близкий к оптимальному. Конструкции контактных аппаратов различаются в зависимости от способа контакта газов с катализатором, подвода или отвода теплоты и т. п. По данным признакам контактные аппараты подразделяются на: 1) аппараты поверхностного контакта (катализ на стенках, трубках, катализаторных сетках); 2) аппараты с фильтрующим слоем катализатора; 3) аппараты со взвешенным (псевдоожиженным) слоем катализатора; 4) аппараты с пылевидным движущимся катализатором.

Во всех этих аппаратах теплообмен может осуществляться различными способами: через внешние (выносные) теплообменники, через

теплообменники, встроенные в контактный аппарат (внутренний теплообменник), и т. п. Аппараты последнего типа бывают двух видов: полочные и трубчатые. Полочные и трубчатые контактные аппараты с фильтрующими слоями катализатора наиболее широко применяются в химической промышленности.

Достижение оптимальной температуры каталитического процесса — важнейшее условие нормальной работы всего контактного узла.

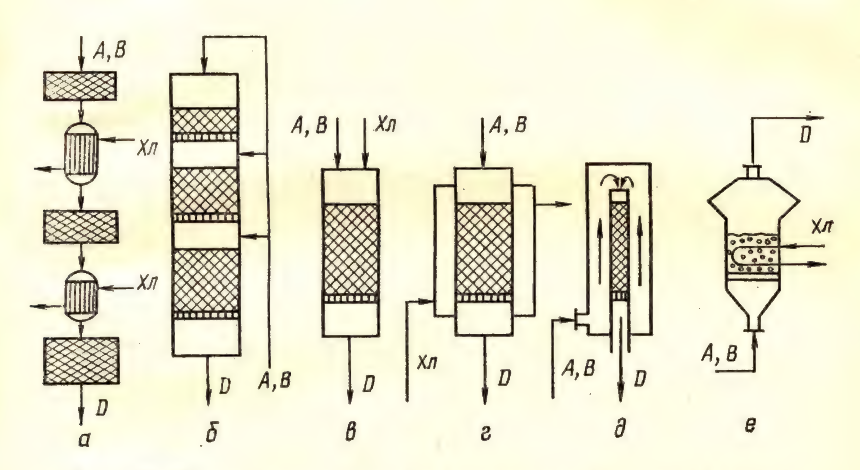


Рис. 65. Приемы теплообмена в контактных аппаратах и узлах:
а — адиабатические слои катализатора с промежуточным теплообменом; *б* — добавление холодного реагента между слоями катализатора; *в* — одновременная циркуляция реагента и инертного хладоагента; *г* — косвенный теплообмен; *д* — прямой теплообмен; *е* — теплообмен во взвешенном слое катализатора; A, B — исходные реагенты; D — продукты реакции; Хл — хладоагент

Оно обеспечивается соответствующей компоновкой теплообменников и контактных аппаратов и выбором конструкций каталитических реакторов. Различные приемы теплообмена в контактных аппаратах показаны на рис. 65. Выбор типа реактора определяется характером каталитического процесса, производительностью узла, свойствами катализатора и др. Чаще всего контактные аппараты работают при сравнительно высоких температурах и в условиях агрессивной среды. Поэтому при их изготовлении применяются легированные стали и некоторые специальные материалы, а также кислотостойкие и жаростойкие футеровки.

Принцип устройства полочных аппаратов состоит в том, что охлаждение или нагревание газа между слоями катализатора, лежащими на полках, происходит в самом контактном аппарате. Принципиальная схема контактного аппарата для проведения экзотермических реакций приведена на рис. 66. Между дырчатыми полками *1*, на которых расположены слои катализатора, размещены теплообменники *2*. В межтрубном пространстве теплообмен-

ников последовательно снизу вверх проходит свежий газ, охлаждая продукты реакции и нагреваясь до температуры начала реакции. В слоях катализатора происходит превращение газа и адиабатический разогрев его за счет теплоты реакции, а в трубках теплообменников — охлаждение. Теплообмен осуществляется по принципу противотока, т. е. самый холодный газ охлаждает продукты реакции перед последней ступенью контактирования. Для более полного использования теплоты реакции дополнительное охлаждение осуществляют в выносном теплообменнике, который устанавливают за последним слоем катализатора.

В крупномасштабных производствах, включающих контактные аппараты диаметром до 15 м, установка внутренних теплообменников, состоящих из нескольких тысяч труб, сильно усложняет конструкцию. Поэтому все теплообменники устанавливают вне корпуса аппарата (см. рис. 119), что облегчает их обслуживание, в частности смену прогоревших труб.

Полочные контактные аппараты работают по типу реакторов вытеснения. Поэтому скорость процесса в таких контактных аппаратах определяется по уравнениям (III.26) и (III.27).

Промежуточное охлаждение между стадиями контактирования (отдельными полками с контактной массой) может также осуществляться размещением между полками воздушных или водяных хо-

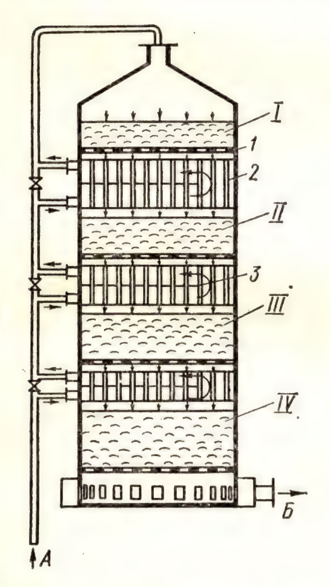


Рис. 66. Полочный контактный аппарат с теплообменниками между слоями:

1 — решетки; 2 — внутренний теплообменник; 3 — перегородка; I, II, III, IV — первый, второй, третий, четвертый слои катализатора (по ходу газа); А — газ из теплообменника; Б — газ в теплообменник.

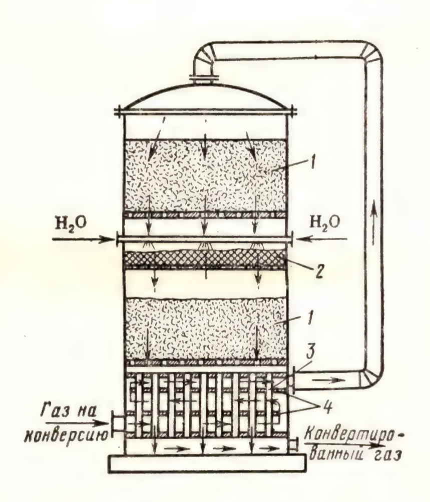


Рис. 67. Контактный аппарат с вспрыскиванием холодного реагента (воды) между слоями катализатора:

1 — полка с катализатором; 2 — испаритель; 3 — теплообменник; 4 — перегородка

лодильников или введением одного из реагентов, таких, как холодный газ, воздух, водяной пар. Примером такого способа отвода теплоты реакции может служить контактный аппарат для конверсии полуводяного газа, применяемого в производстве синтетического аммиака. Выход водорода, получаемого по реакции

$$CO + H_2O \text{ (пар)} \rightleftarrows CO_2 + H_2 - \Delta H$$

увеличивается при избытке водяного пара. Поэтому применяют контактные аппараты — конверторы (рис. 67), в которых газ охлаждается и дополнительно насыщается водяным паром при испарении воды в испарителе *2*. Испаритель расположен между слоями железохромового катализатора и представляет собой полку с инертной насадкой, на которую форсункой разбрызгивается вода.

В полочных контактных аппаратах происходит ступенчатый, скачкообразный отвод теплоты, каталитическая реакция и теплообмен ведутся раздельно, последовательными этапами. Характер изменения степени превращения (*а*) и температуры (*б*) по отдельным полкам аппарата представлен на рис. 68. Как видно из рис. 68, температурный режим в таких аппаратах с большой амплитудой колеблется около кривой оптимальных температур и может быть приближен к ней лишь при значительном увеличении числа полок в аппарате.

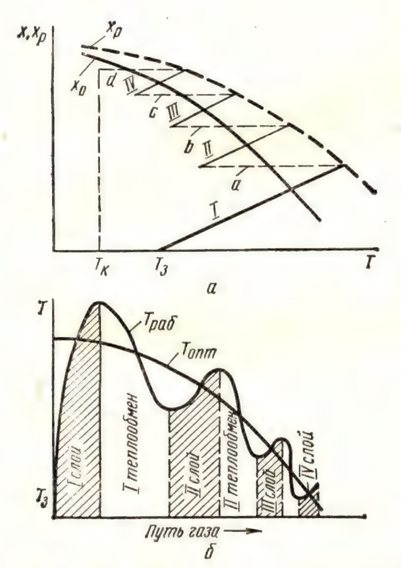


Рис. 68. Изменение степени превращения (*а*) и температуры (*б*) в полочном контактном аппарате с промежуточными теплообменниками:

$x_р$ — равновесная кривая; x_0 — оптимальная кривая; *I, II III, IV* — адиабаты превращения на соответствующих полках; *a, b, c, d* — линии охлаждения газа после слоев

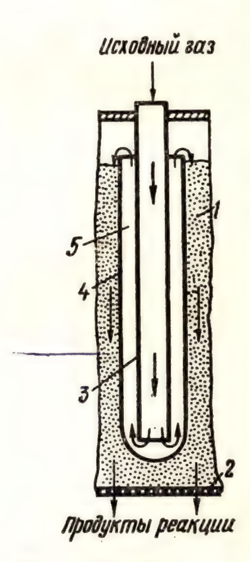


Рис. 69. Двойная теплообменная трубка

В трубчатых контактных аппаратах теплообмен происходит непрерывно и одновременно с каталитической реакцией. Аппараты с катализатором в трубках используются для проведения как эндо-, так и экзотермических реакций. В первом случае в межтрубное пространство подают теплоноситель, как правило, горячие топочные газы; во втором — холодную, еще непрореагировавшую газовую смесь, которая нагревается за счет теплоты реакции. При этом также снижается температура в зоне катализа. Катализ идет при политермическом режиме; тепловой эффект реакции частично компенсируется подводом или отводом теплоты.

Более удачны по конструкции и чаще применяются контактные аппараты с двойными теплообменными трубками и размещением контактной массы в межтрубном пространстве. Схема одного из элементов контактного аппарата такого типа приведена на рис. 69. Двойные теплообменные трубки пронизывают слой катализатора *1*, лежащий на решетке *2*. Газ, поступающий в контактный аппарат, проходит по внутренним трубкам *3* и кольцевому пространству *5* между внутренними и внешними *4* теплообменными трубками. При этом газ подогревается до температуры реакции, охлаждая контактную массу, и затем входит в слой катализатора.

Характер изменения степени превращения в трубчатом контактном аппарате представлен на рис. 70.

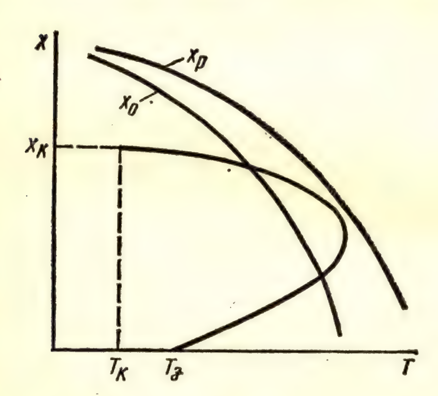


Рис. 70. Изменение степени превращения для экзотермической реакции в трубчатом контактном аппарате:

$x_р$ — равновесная кривая; $x_о$ — оптимальная кривая; $x_к$ — общий выход продукта; $T_з$ — температура зажигания катализатора; $T_к$ — конечная температура

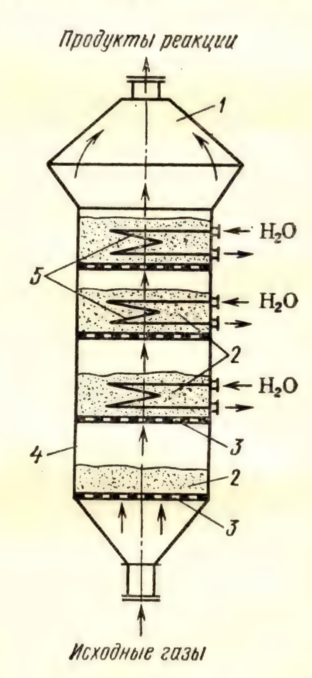


Рис. 71. Многослойный контактный аппарат со взвешенными слоями катализатора:

1 — пылеуловитель; *2* — взвешенный слой катализатора; *3* — газораспределительная решетка; *4* — корпус аппарата; *5* — водяные холодильники (теплообменники)

В последние годы аппараты с фильтрующим слоем катализатора стали заменять аппаратами со взвешенным (кипящим, псевдоожиженным) слоем катализатора. Применение кипящего слоя устраняет основные недостатки аппаратов с фильтрующим слоем катализатора и особенно в части теплообмена, что позволяет значительно упростить конструкцию контактных аппаратов. В аппаратах со взвешенным слоем применяется мелкозернистый катализатор с диаметром частиц 0,05—3 мм. В каталитических реакторах кипящего слоя температурный режим изотермический. Принципиальная схема контактного аппарата с кипящим слоем катализатора приведена на рис. 71. Аппараты подобного типа снабжаются несколькими газораспределительными решетками *3*. Реагирующая газовая смесь проходит снизу вверх, образуя над каждой полкой взвешенный слой катализатора *2*. Продукты реакции удаляются из верхней расширенной части аппарата *1*. Эта часть служит для уменьшения уноса катализатора, так как унесенные частицы вследствие падения скорости потока выпадают из газовой смеси. Теплообмен осуществляется при помощи встроенных в каждый слой теплообменников *5*. Такой прием теплообмена позволяет, подбирая соответствующую теплообменную поверхность в каждом слое, максимально приблизить тепловой режим процесса к оптимальной температурной кривой. Это происходит вследствие высокой теплопроводности взвешенного слоя твердых частиц и быстрого выравнивания температур по всему объему контактной массы.

Изменение степени превращения для четырехполочного контактного аппарата со взвешенным слоем представлено на рис. 72. Благодаря быстрому выравниванию концентрации в слое весь процесс происходит вблизи точек x_1, x_2 и x_3, т. е. в области оптимальной кривой x_0. По линиям *a*, *b*, *c* регулируют температуру в первом, втором и третьем слоях аппарата при помощи теплообменника. Изотермы *I*, *II*, *III* и *IV* соответствуют превращению вещества в каждом слое.

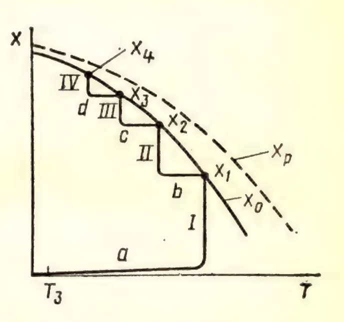


Рис. 72. Изменение степени превращения в четырехполочном контактном аппарате со взвешенными слоями катализатора:

x_p — равновесная кривая; x_0 — оптимальная кривая; *a*, *b*, *c*, *d* — линии регулирования температуры в слоях при помощи теплообменников; *I*, *II*, *III*, *IV* — изотермы превращения на соответствующих полках

Благодаря изотермическим условиям в каждом слое аппаратов с кипящим слоем легко осуществляется автоматическое регулирование температурного режима. Важнейшим преимуществом взвешенного слоя является повышение активности катализатора в результате уменьшения размеров частиц и, следовательно, полного использования внутренней активной поверхности катализатора. Контактные аппараты с кипящим слоем катализатора имеют большое применение при крекинге нефтепродуктов. В этом процессе катализатор быстро теряет активность вследствие оседания слоя углерода (сажи) на поверхности зерен. Используя текучесть взвешенного слоя, не-

прерывно выводят катализатор из контактного аппарата в регенератор, где выжигают сажу, и вновь возвращают регенерированный катализатор в контактный аппарат.

6. Новые химико-технологические процессы в промышленности

Интенсификация и совершенствование химико-технологических процессов возможны с применением новых методов, пока еще находящихся в стадии становления. Фотохимические, радиационно-химические и биохимические процессы сходны с каталитическими по механизму ускорения химических реакций, которые с участием соответствующих возбудителей идут по иному пути, чем в их отсутствие. Возбудителями служат световые излучения (фотохимические процессы), ионизирующие излучения высокой энергии (радиационно-химические процессы) и биохимические катализаторы — ферменты микроорганизмов.

Фотохимические (фотокаталитические) реакции происходят в природе и сравнительно давно используются промышленностью. Фотохимическими называют реакции, вызываемые и ускоряемые действием света; их элементарный механизм состоит в активации молекул при поглощении фотонов. Большинство промышленных фотохимических реакций происходит по цепному механизму, т. е. молекулы, поглотившие фотон, диссоциируют, и активированные атомы или группы атомов служат инициаторами вторичных реакций. По такому типу протекают галогенирование углеводородов и других веществ, синтез полистирола, сульфохлорирование парафинов и т. п. Природный фотосинтез требует непрерывного подвода световой энергии; синтез углеводов из диоксида углерода воздуха совершается под действием солнечного света, поглощаемого пигментом растений хлорофиллом (аналог гемоглобина крови). При фотокаталитических реакциях фотоны поглощаются не реагентами, а катализаторами, ускоряющими химическую реакцию, т. е. реакция ускоряется в результате суммарного действия катализатора и световой энергии.

Радиационно-химические процессы происходят при действии ионизирующих излучений высокой энергии — электромагнитных излучений (рентгеновское излучение, γ-излучение) и заряженных частиц высокой энергии (ускоренные электроны, β- и α-частицы, нейтроны). При облучении реагирующих веществ сначала происходит столкновение заряженных частиц с молекулами веществ с образованием нестабильных активированных молекул; последние распадаются на атомы или взаимодействуют с невозбужденными молекулами, образуя ионы и свободные радикалы, которые, взаимодействуя друг с другом или с непревращенными молекулами, образуют конечные продукты. Радиационно-химические процессы протекают с высокой скоростью, так как энергия активации резко снижается по сравнению с реакциями неактивированных молекул; энергетический барьер радиационно-химических реакций невелик (порядка 20—40 кДж/моль), поэтому радиационно-химические про-

цессы могут осуществляться при относительно низких температурах.

В промышленности начато внедрение радиационных химико-технологических процессов. Это прежде всего многие реакции органического синтеза — галогенирование, сульфирование, окисление, присоединение по двойной связи и др. Большое значение радиационные методы имеют в технологии высокомолекулярных соединений, особенно с целью повышения механической прочности и термической стойкости полимеров путем «сшивания» макромолекул. Реализован процесс радиационной вулканизации каучука; разработаны радиационно-химические методы производства прочных и термостойких изделий из полимерных материалов (пленки, трубы, кабельная изоляция и др.).

Применение *биохимических процессов* в химической технологии имеет особенно большое будущее. В живой природе под действием высокоактивных биологических катализаторов — ферментов и гормонов — происходят всевозможные биохимические и каталитические реакции; они происходят в атмосферных условиях (без повышения температуры, давления) с высоким выходом.

В настоящее время техническая микробиология изучает новые биохимические методы производства самых разнообразных химических продуктов. Уже сейчас осуществлены на практике микробиологические синтезы антибиотиков, витаминов, гормонов. Особенно важное значение имеет использование биохимических методов для синтеза пищевых продуктов, в частности белков (см. гл. I). Известно, что в мире ощущается недостаток белковых продуктов и одним из основных путей расширения пищевых ресурсов — реализация производства белков биохимическими методами с помощью микроорганизмов. В промышленности давно используется ряд биохимических процессов — биологический синтез белковых кормовых дрожжей, различные формы брожения с получением спиртов и кислот, биологическая очистка сточных вод и т. п.

ГЛАВА VII
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

1. Основные направления охраны биосферы от промышленных выбросов

Защита биосферы от загрязнения различного рода выбросами представляет собой важнейшую проблему современности (см. гл. I). Число химических веществ, загрязняющих биосферу, постоянно увеличивается. Они выбрасываются в воздух электростанциями, химическими предприятиями и транспортом, сбрасываются в водоемы различными заводами, вносятся в почву с минеральными удобрениями и ядохимикатами. Нерегулируемое воздействие людей на крупномасштабные процессы в атмосфере и океанах может привести к катастрофическому изменению биосферы в целом. Очевидна срочная не-

обходимость глубокого изучения проблем экологии и прогнозирования оптимальных путей технического прогресса без губительного влияния на окружающую среду.

Ежегодное количество промышленных, сельскохозяйственных и бытовых отходов, сбрасываемых в водоемы земного шара и на поверхность земли (без учета атмосферы), составляет около 500 млн. т, причем в этих отходах содержится много токсичных веществ.

В атмосферу выбрасываются миллиарды тонн различных веществ, вредных для здоровья людей, для жизнедеятельности растений, животных и полезных организмов. Прогрессирующее загрязнение атмосферы особенно характерно для промышленно-развитых стран. Загрязненность воздуха в США по состоянию на 1966 г. определялась главным образом выхлопными газами транспорта (60%), в меньшей степени — промышленности (20%) и энергетических предприятий (20%). В последующие годы роль энергетики в загрязнении атмосферы сильно увеличилась в связи с возросшим применением угля в качестве топлива взамен нефти и газа. В 1966 г. транспорт и предприятия США выбросили в атмосферу 65 млн. т оксидов углерода, десятки миллионов тон диоксида серы и азота.

Соотношение источников загрязнения в других странах мира несколько иное, чем в США — стране высоко развитого автомобильного транспорта. В других промышленно-развитых странах, в частности в Советском Союзе, наибольшее количество загрязнений в газовых выбросах приходится на долю тепловых электростанций (ТЭЦ). Количество выбросов быстро возрастает в связи с переводом многих электростанций с нефтяного и газового топлива на угольное. Промышленные выбросы в атмосферу наносят экономический ущерб народному хозяйству.

Хотя промышленные предприятия (в частности, химические) дают меньшее количество выбросов в атмосферу, чем энергетика и транспорт, но по ассортименту загрязнителей и их токсичности находятся на первом месте. К числу наиболее опасных загрязнителей атмосферы относят диоксид серы, губительно действующий на все живое и являющийся сильным коррозионным агентом. По данным второго Международного конгресса по борьбе с загрязнениями атмосферы (декабрь 1970 г.) количество диоксида серы, выброшенного в атмосферу, еще в 1964 г. оценивалось в 146 млн. т. Это количество более чем в 3 раза превышало общий расход SO_2 на производство серной кислоты в то время. Утилизация диоксида серы, безвозвратно теряемого с отходящими газами, имеет огромное санитарно-гигиеническое значение, а также с избытком может восполнить мировой дефицит серы. Основное затруднение — малая концентрация диоксида серы в газах, выбрасываемых в атмосферу, — 0,1—3% SO_2.

Загрязнение и отравление водоемов сточными водами промышленности и сельского хозяйства, бытовыми отходами, танкерами, транспортирующими нефть, вызывает не меньшую тревогу, чем загрязнение атмосферы. Во многих капиталистических странах наблюдается дефицит пресной и питьевой воды не только в связи с загрязнением рек и озер, но также из-за огромного потребления воды промышленностью.

Сейчас на промышленные нужды тратится около 40% мирового запаса пресной воды, и в дальнейшем, если не будут приняты особые меры, необратимые потери пресной воды могут превысить уровень ее естественного воспроизводства.

Промышленные предприятия сбрасывают в водоемы огромные количества сточных вод, причем наибольшее количество стоков дают заводы целлюлозно-бумажной, химической и нефтехимической отраслей промышленности. Таким образом, если в загрязнении атмосферы повинны, в первую очередь, энергетика и автотранспорт, то в проблеме загрязнения водоемов на первый план выходят химическая промышленность и смежные с ней отрасли, основанные на химических процессах.

Другим источником загрязнения водоемов служит сельское хозяйство, при нерациональном ведении которого в реки и озера попадают удобрения и ядохимикаты. Из промышленных отходов в воду попадает множество химических соединений, общее число которых составляет около миллиона, причем ежегодно появляются десятки тысяч новых веществ. В результате широкого применения ядохимикатов устойчивого типа (трудноразлагаемых), таких, как ДДТ, препаратов, содержащих ртуть и свинец, и попадания этих веществ в водоемы происходит накопление токсичных веществ в растениях и животных организмах, в то время как вредители сельского хозяйства успевают адаптироваться к яду. Сейчас во всем мире считают, что применение пестицидов допустимо только при строгом контроле и под руководством высококвалифицированных специалистов.

Развитие промышленности и рост потребления все увеличивающимся населением нашей планеты приводит к загрязнению поверхности земли (литосферы) твердыми отходами. Отвалы и шламы промышленных предприятий, горнозаводские отвалы, шламы мокрой газоочистки, пыль и сажа газовых выбросов, бытовые отходы и свалки — все это лишает почву растительности, ведет к появлению мертвых участков земли.

Советское государство осуществляет комплекс мероприятий по охране природы: ЦК КПСС, Верховным Советом и Советом Министров СССР принят ряд законодательных актов и решений по защите атмосферы и водоемов. В соответствии с этими постановлениями министерствам и ведомствам запрещено вводить в строй новые предприятия, цеха, агрегаты, не обеспеченные очистными устройствами, предотвращающими загрязнение водного и воздушного бассейнов. Сброс сточных вод допускается лишь с выполнением требований, установленных законодательством, с соблюдением утвержденных предельно допустимых концентраций токсичных веществ. В СССР запрещено производство и применение ряда токсичных препаратов (в частности, некоторых пестицидов), а также биологически неразрушаемых поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Ученые-гигиенисты Советского Союза впервые разработали и утвердили нормы предельно допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в воздухе, воде и в почве. Под предельно допустимой концентрацией химических веществ понимают такую концентрацию,

которая не оказывает на человека прямого или косвенного влияния, не снижает его работоспособности, не сказывается отрицательно на самочувствии и настроении. В настоящее время в СССР утверждено более 160 нормативов, определяющих ПДК различных веществ в атмосфере и около 500 нормативов для загрязнителей водоемов. Развернутые таблицы ПДК химических веществ в атмосферном воздухе, в воздухе производственных помещений и в воде различного рода водоемов приведены в монографиях и справочниках. Установленные в СССР нормативы на ПДК химических соединений в воздухе и воде являются самыми жесткими в мире.

Советскими учеными разработаны приемы количественной оценки загрязнения окружающей среды. Так, например, коэффициент загрязнения среды $A_з$ определяют из соотношения

$$A_з = S_з/m, \qquad (VII.1)$$

где $S_з$ — совокупность загрязнений среды; m — число загрязнителей.

В нашей стране разработано несколько основных направлений охраны биосферы от промышленных выбросов: 1) создание безотходных промышленных комплексов или отдельных производств, основанных на полном комплексном использовании сырья и на замкнутых процессах, путем коренного изменения технологии; 2) уменьшение объема промышленных стоков путем создания бессточных «сухих» производств, не имеющих сброса сточных вод в естественные водоемы; 3) применение мероприятий по уменьшению загрязнения биосферы газообразными выбросами сжигания топлива; 4) разработка методов утилизации и обезвреживания производственных отходов и выбросов на действующих предприятиях.

Создание безотходных или малоотходных производств, работающих по замкнутому циклу, — это самое радикальное направление охраны природы, ведущее к резкому сокращению и в конечном счете к полной ликвидации промышленных выбросов. Сейчас промышленные выбросы не являются неизбежностью, они лишь следствие недостаточно совершенной организации всего производства или его отдельных звеньев. Заводы будущего должны работать без внешних выбросов благодаря полному комплексному использованию всех компонентов сырья, комбинированию предприятий, коренному изменению технологии с созданием новых технологических методов и схем (в частности, замкнутых схем), а также применению оптимальных технологических режимов, соответствующих максимальному выходу целевых продуктов.

В химической промышленности уже исторически сложились и применяются безотходные циклические системы с практически полным использованием исходных реагентов. Это прежде всего каталитические процессы в газовой фазе с небольшим выходом продукта за один цикл—синтез аммиака (см. гл. IX), синтез метилового и этилового спиртов (см. гл. XII) и др. Например, при синтезе аммиака по обратимой экзотермической реакции

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 - \Delta H$$

фактическая степень превращения не выше 14—20%. Полное использование исходных реагентов и приближение к безотходности системы достигается многократным возвращением непрореагировавшей азотоводородной смеси после конденсации аммиака в каталитический реактор, т. е. применением циклической технологической схемы.

Принцип безотходности стремятся осуществить и в производствах, издавна осуществляемых по прямоточной технологической схеме, например в производстве серной кислоты (см. гл. X). Требования защиты атмосферы от серосодержащих выбросов могут быть удовлетворены либо проведением основных процессов (окисление SO_2 в SO_3 и абсорбция SO_3) в несколько ступеней, многостадийно, либо организацией производства по циклической схеме. На рис. 73 показана циклическая энерготехнологическая схема производства серной кислоты из серы, осуществляемая под давлением, при высокой концентрации SO_2 в исходном газе. Пары серы окисляются в SO_2 частично в испарителе и полностью в камерной печи. Диоксид серы из печи подается в контактный аппарат совместно с циркуляционным газом при помощи инжектора. В контактном аппарате во взвешенном слое ванадиевого катализатора происходит окисление SO_2 в SO_3; газовая смесь проходит теплообменник и абсорбер, где триоксид серы поглощается концентрированной серной кислотой с образованием продукционной серной кислоты, а газ, содержащий непрореагировавший SO_2, вновь

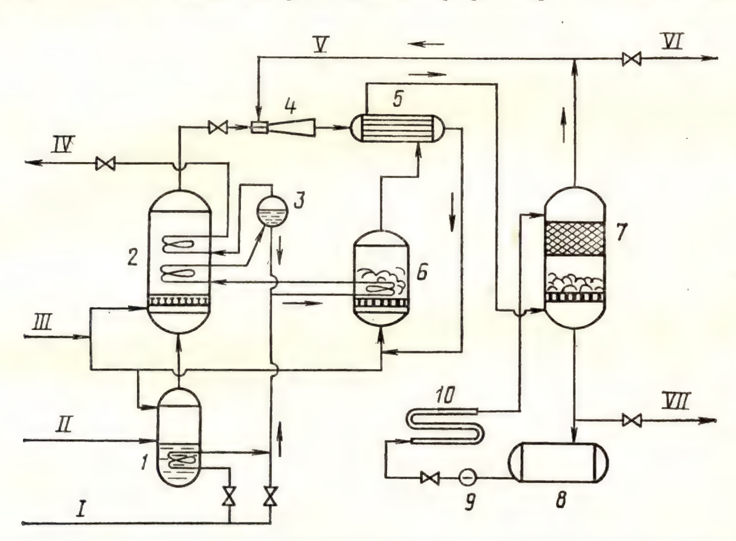


Рис. 73. Циклическая энерготехнологическая схема производства серной кислоты:

1 — испаритель серы; *2* — печь для сжигания паров серы; *3* — сепаратор-пароотделитель; *4* — инжектор; *5* — теплообменник; *6* — контактный аппарат; *7* — абсорбер триоксида серы; *8* — сборник серной кислоты; *9* — кислотный насос; *10* — холодильник; *I* — водный конденсат; *II* — жидкая сера от насоса; *III* — воздух или технический кислород; *IV* — перегретый пар потребителю; *V* — циркуляционный газ; *VI* — газ на вторую санитарную ступень контактирования и абсорбции; *VII* — продукционная серная кислота

подается в контактный аппарат для окисления. Основные аппараты схемы — печь для сжигания серы и контактный аппарат — совмещают функции химического реактора и котла утилизатора. В результате за счет тепловой энергии химических реакций вырабатывается товарный перегретый пар и одновременно из зоны реакции отводится излишняя теплота.

Принцип полного комплексного использования сырья и комбинирования предприятий (см. гл. II) имеет огромные экономические преимущества: он позволяет расширить сырьевую базу, повысить производительность труда, снизить себестоимость продукции. Объединение нескольких производств в единый комплекс облегчает переработку отходящих газов и сточных вод, позволяет создать замкнутые процессы с полным использованием отходов и теплоты. Классический пример безотходной технологии, возможной при полном комплексном использовании сырья и комбинировании предприятий, — это переработка нефелинов Кольского полуострова (см. гл. II, рис. 8). При комплексной переработке нефелина $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ на глинозем Al_2O_3 (исходный материал для производства алюминия) попутно получают соду, поташ и цемент; отходов практически нет. Переработка нефелина производится на алюминиевых комбинатах, где кооперируются химические, металлургические и цементные заводы.

Комплексное энерготехническое использование низкосортного твердого топлива может резко уменьшить загрязнение атмосферы выбросами ТЭЦ, содержащими золу, SO_2 и другие вредные примеси. Примером комплексной малоотходной переработки топлива может служить энерготехнологический метод использования прибалтийских сланцев путем их термической переработки с твердым зольным теплоносителем. По этой схеме до 90% серы связывается зольным остатком, содержащим MgO и CaO в $MgSO_4$ и $CaSO_4$. Электростанции получают в качестве топлива высококалорийный газ, практически не содержащий серу и сланцевую смолу, также малосернистую и малозольную. Зольный остаток переработки сланцев можно использовать в производстве строительных материалов и в сельском хозяйстве, потребность которого в материалах, раскисляющих почву, составляет десятки миллионов тонн в год. Химической переработкой сланцевого газа и смолы перед сжиганием на электростанциях можно получать дополнительно многие ценные продукты, как, например, серу, гипосульфит, бензол, толуол, ксилолы, фенолы, флотореагенты, пропиточные масла, мастики, электродный кокс и др.

Уже накоплен опыт проектирования крупных безотходных промышленных комплексов с совмещением интересов промышленности и окружающей среды. Примером может служить проект Первомайского химического комбината в районе реки Северный Донец. Проектом предусмотрено полное отсутствие сбросов сточных вод в естественные водоемы, извлечение ценных веществ из отходящих газов и сточных вод, сохранение природных богатств района.

Уменьшение или полная ликвидация промышленных стоков и резкое снижение пот-

ребления пресной воды — это второе важное направление охраны биосферы. Эта задача решается созданием бессточных «сухих» производств и широким внедрением систем водооборота в промышленности. Потребление воды в промышленности сокращается также путем совершенствования технологии и замены водяного охлаждения воздушным. Система замкнутого водооборота практически без стоков и расхода свежей воды разработана в СССР в первую очередь для маловодных районов (Украина), но сейчас такие системы служат основой проектирования предприятий в любых районах, так как это — самый прогрессивный и радикальный путь охраны природных водоемов от загрязнения и истощения. Типовые проекты замкнутого оборотного водоснабжения были выполнены для ряда промышленных узлов — Первомайского, Калушского, Кирово-Чепецкого и др. Основные решения, принятые в вариантах комплексных схем очистки и повторного использования сточных вод, примерно одинаковы и отличаются лишь набором и последовательностью очистных установок в соответствии с составом сточных вод. Эти решения следующие: а) во всех системах предусмотрены рециклы сточных вод в основных водоемких производствах с наличием локальных очистных установок на определенной ступени рецикла; б) в общезаводскую канализацию разрешен сброс только тех стоков, которые невозможно или невыгодно повторно использовать в данном производстве, но которые можно очистить на общезаводских очистных установках; в) все сточные воды разделены на самостоятельные потоки: хозяйственно-бытовые, органозагрязненные, сильноминерализованные, слабоминерализованные и ливневые.

Хозяйственно-бытовые и органозагрязненные стоки проходят совместную очистку на биологических очистных сооружениях; слабоминерализованные стоки подвергаются физико-химической очистке; сильноминерализованные — физико-химической очистке, а затем термическому опреснению. Дистиллят установок опреснения используется на ТЭЦ, а рассол — как сырье для электролиза или подлежит захоронению. Для стоков, загрязненных особо токсичными веществами, содержащих биологически неразлагаемые соединения, например «жесткие» ПАВ, или при необходимости строгой корректировки состава оборотной воды (флотация, электрохимические производства), применяют локальные приемы тонкой очистки данного стока. Для этого разработаны новые методы очистки сточных вод — радиационные, фотохимические, обратный осмос, озонирование и др. Однако наиболее целесообразный прием обезвреживания локальных стоков, содержащих особо токсичные, трудно разлагаемые соединения, — это изыскание путей исключения такого стока или его сокращения до минимума чисто технологическими приемами.

Важным путем резкого снижения потребления воды из естественных водоемов, а также уменьшения нагрузки на системы промышленного водооборота служит замена водяного охлаждения воздушным. В 1970 г. промышленность СССР израсходовала на охлаждение 70 млрд. м^3 воды, т. е. треть всей воды, потребляемой в народном хозяйстве. Сейчас все более широко применяются аппараты воздуш-

ного охлаждения, в частности для охлаждения нагретых стоков в замкнутых водооборотных системах. Особенно большое применение воздушное охлаждение получило на нефтеперерабатывающих заводах, где к 1977 г. было установлено около 2000 аппаратов воздушного охлаждения (АВО).

Очистка топлив от сернистых и других токсичных соединений перед сжиганием в энергетических устройствах и автотранспорте служит особым направлением охраны биосферы. Важное мероприятие для уменьшения выбросов диоксида серы и других токсичных соединений — это понижение их содержания в исходном топливе — жидком и твердом. В некоторых нефтепродуктах содержание серы особенно велико; имеются виды котельного мазута, содержащие до 6% серы. Наилучший метод обессеривания нефтепродуктов — это их гидрирование с образованием сероводорода с участием катализаторов. Одновременно с гидрообессериванием происходит гидрооблагораживание, т. е. насыщение непредельных углеводородов водородом, а также удаление азота и кислорода в виде NH_3 и H_2O, которые, как и H_2S, легко вымываются из топлива. Таким путем при сжигании тяжелых фракций сернистых нефтей практически исключается образование диоксида серы и оксидов азота в выхлопных газах.

Понижение содержания серы в твердом топливе достигается прежде всего различными приемами его обогащения (см. гл. II), т. е. возможно более полного отделения минеральных серосодержащих примесей.

Весьма перспективный метод защиты окружающей среды от вредных выбросов электростанций — это организация комплексного энерготехнологического использования низкокалорийных, многозольных и сернистых топлив, например Восточных районов СССР (Экибастузский, Канско-Ачинский, Кузнецкий бассейны). Такие системы основаны на приемах высокотемпературной переработки твердого топлива, позволяющих получать из низкосортного топлива (например, углей мощного Канско-Ачинского бассейна) квалифицированное твердое, жидкое и газообразное топливо, сырье для производства строительных материалов, а также материалы для сельского хозяйства.

Проблема ликвидации загрязнения биосферы выбросами электростанций, транспорта, отопительных устройств может быть полностью разрешена переходом на принципиально новые виды топлива, не образующие при горении токсичные соединения, например метанол, водород и др. Идеальное топливо будущего с экологической точки зрения — это водород, при сгорании которого образуются только пары воды.

Разработка методов утилизации и обезвреживания отходов и выбросов действующих предприятий — самый распространенный прием уменьшения промышленных выбросов. Разработкой отдельных мероприятий по сокращению отходов и очистке выбросов занимаются многие научно-исследовательские и проектные организации, а также практически

все предприятия, имеющие вредные выбросы. Для уменьшения количества отходов на действующих предприятиях часто осуществляют полную или частичную утилизацию отходов путем химической переработки; иногда отбросы производства уничтожают, а в некоторых случаях подвергают биологической переработке в условиях, моделирующих естественные. В Советском Союзе разработано много способов утилизации отходов различных предприятий. Например, на предприятиях, производящих фосфорную кислоту и фосфорные удобрения, накапливается большое количество отходов — фосфогипса, т. е. гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), содержащего некоторое количество фосфорной кислоты. Издержки на складирование фосфогипса составляют в нашей стране около 40 млн. руб. в год, не считая того, что отвалами занята большая поверхность почвы. В настоящее время разрабатываются способы переработки фосфогипса на цемент или известь с одновременным получением серной кислоты. Предложен метод получения сложного удобрения путем разложения фосфогипса карбонатом аммония или водными растворами аммиака с получением сульфата аммония и последующей конверсией раствора хлоридом калия с образованием двойной соли сульфата калия и аммония.

Аммиачный способ, доминирующий в мировом производстве соды, дает огромное количество жидких отходов — дистиллерную жидкость, содержащую хлорид кальция, натриевые и аммонийные соли. Дальнейшая судьба аммиачного способа зависит от утилизации этой отбросной жидкости, скапливающейся вокруг содовых заводов в виде мертвых пространств (так называемых «белых морей») и проникающей в естественные водоемы. Экологические недостатки аммиачного способа производства соды совмещены с малым коэффициентом использования основного сырья — хлорида натрия: натрий используется всего на 70%, а хлор полностью попадает в отвал. Определено несколько направлений частичной утилизации дистиллерной жидкости. Наиболее эффективна ее комплексная переработка в хлорид кальция, хлорид аммония и поваренную соль. На некоторых заводах имеются цеха, выпускающие эти вещества в качестве товарных продуктов.

Помимо технологических мероприятий по утилизации и сокращению выбросов на действующих предприятиях применяют и другие приемы — захоронение отходов под землей, уничтожение их сжиганием, термохимическую обработку и, наконец, биологический метод переработки отходов; он основан на доведении отходов до такой формы, которая либо доступна действию микроорганизмов, либо самостоятельно быстро распадается или полностью окисляется, т. е. включается в общий круговорот природы. Захоронение, т. е. длительная изоляция твердых и жидких производственных отходов в полостях литосферы (скважинах, отработанных шахтах и др.), помимо загрязнения почвы связано с возможностью проникновения токсичных веществ в подземные воды. К сожалению, этот прием еще довольно широко используется на действующих предприятиях.

Часто твердые и жидкие промышленные отходы сжигают и подвергают их термохимической переработке. Эти приемы применяют в масштабах городов и крупных промышленных комплексов, причем

образующаяся при сжигании тепловая энергия используется для отопительных целей или для выработки электроэнергии.

Различные способы очистки газообразных промышленных выбросов и сточных вод — традиционный прием, пока наиболее широко применяемый для защиты окружающей среды. Методы очистки и применяемые очистные аппараты и реакторы рассмотрены в последующих разделах этой главы.

Все сказанное приводит к выводу, что единственное радикальное решение проблемы дальнейшей производственной деятельности человечества без нарушения равновесия в природе — это создание безотходных или малоотходных производств, работающих по замкнутому циклу, без расхода свежей воды. Все остальные направления могут рассматриваться либо как временные, переходные меры, либо как элемент безотходной технологии в пределах данного предприятия или комбинированного промышленного комплекса. Безотходная технология не только единственное надежное средство охраны биосферы — она обеспечивает большие экономические выгоды, в частности, от повышения эффективности капиталовложений, снижения затрат на очистные сооружения, уменьшения или полного снятия вторичного экономического ущерба в результате действия загрязнителей.

2. Очистка промышленных газовых выбросов

В последние годы подход к проблеме очистки промышленных выбросов существенно изменился. Ранее очистка рассматривалась как основной прием уменьшения содержания токсичных примесей в выхлопных газах перед их рассеиванием в атмосфере или в промышленных сточных водах перед их спуском в естественные водоемы. Сейчас очистка выхлопных газов и сточных вод — это обязательный элемент приближения к безотходному производству, осуществляемому в замкнутом цикле.

В газообразных промышленных выбросах вредные примеси можно разделить на две группы: а) взвешенные частицы (аэрозоли) твердых веществ — пыль, дым; жидкостей — туман и б) газообразные и парообразные вещества. К аэрозолям относятся взвешенные твердые частицы неорганического и органического происхождения, а также взвешенные частицы жидкости (тумана). Пыль — это дисперсная малоустойчивая система, содержащая больше крупных частиц, чем дымы и туманы. Счетная концентрация (число частиц в 1 $см^3$) мала по сравнению с дымами и туманами. Неорганическая пыль в промышленных газовых выбросах образуется при горных разработках, переработке руд, металлов, минеральных солей и удобрений, строительных материалов, карбидов и других неорганических веществ. Промышленная пыль органического происхождения — это, например, угольная, древесная, торфяная, сланцевая, сажа и др. К дымам относятся аэродисперсные системы с малой скоростью осаждения под действием силы тяжести. Дымы образуются при сжигании топлива и его деструктивной переработке, а также в результате химических реакций, например при взаимодействии аммиака и хлороводорода,

при окислении паров металлов в электрической дуге и т. д. Размеры частиц в дымах много меньше, чем в пыли и туманах, и составляют от 5 мкм до субмикронных размеров, т. е. менее 0,1 мкм. Туманы состоят из капелек жидкости, образующихся при конденсации паров или распылении жидкости. В промышленных выхлопах туманы образуются главным образом из кислоты: серной, фосфорной и др. Вторая группа — газообразные и парообразные вещества, содержащиеся в промышленных газовых выхлопах, гораздо более многочисленна. К ней относятся кислоты, галогены и галогенопроизводные, газообразные оксиды, альдегиды, кетоны, спирты, углеводороды, амины, нитросоединения, пары металлов, пиридины, меркаптаны и многие другие компоненты газообразных промышленных отходов.

В настоящее время, когда безотходная технология находится в периоде становления и организации и полностью безотходных предприятий еще нет, основной задачей газоочистки служит доведение содержания токсичных примесей в газовых примесях до предельно допустимых концентраций (ПДК), установленных санитарными нормами. В табл. 2 выборочно приведены ПДК атмосферных загрязнителей.

Таблица 2

Предельно допустимые концентрации некоторых токсичных веществ в воздухе атмосферы

Компонент	ПДК, мг/м³		
	максимально разовая	средне-суточная	в производственных помещениях
Аммиак	0,2	0,2	20
Ацетальдегид	0,1	0,1	5,0
Ацетон	0,35	0,35	200,0
Бензол	1,5	0,8	5,0
Гексахлоран	0,03	0,03	0,1
Ксилолы	0,2	0,2	50
Метанол	1,0	0,5	5,0
Оксид углерода (II)	3,0	1,0	20,0
Оксиды азота (в пересчете на N_2O_5)	0,085	0,085	5,0
Ртуть (пары)	0,0003	0,0003	0,01
Сероводород	0,008	0,008	10
Сероуглерод	0,03	0,005	10
Диоксид серы SO_2	0,03	0,005	10
Фенол	0,01	0,01	50
Формальдегид	0,035	0,012	0,15
Фтороводород	0,05	0,005	0,5
Хлороводород	0,2	0,2	50
Четыреххлористый углерод	4,0	2,0	20

При невозможности достигнуть ПДК очисткой иногда применяют многократное разбавление токсичных веществ или выброс газов через высокие дымовые трубы для рассеивания примесей в верхних

слоях атмосферы. Теоретическое определение концентрации примесей в нижних слоях атмосферы в зависимости от высоты трубы и других факторов связано с законами турбулентной диффузии в атмосфере и пока не полностью разработано. Высоту трубы, необходимую, чтобы обеспечить ПДК токсичных веществ в нижних слоях атмосферы, на уровне дыхания, определяют по приближенным формулам, например

$$\text{ПДВ} = \frac{\text{ПДК}\, H^2 \sqrt{V\Delta t}}{AFm}, \qquad (VII.3)$$

где ПДВ — предельно допустимый выброс вредных примесей в атмосферу, обеспечивающий концентрацию этих веществ в приземном слое воздуха не выше ПДК, г/с; H — высота трубы, м; V — объем газового выброса, $м^3/с$; Δt — разность между температурами газового выброса и окружающего воздуха, °С; A — коэффициент, определяющий условия вертикального и горизонтального рассеивания вредных веществ в воздухе, $с^{2/3} \cdot (°C)^{1/3}$ (например, для района Урала A = 160); F — безразмерный коэффициент, учитывающий скорость седиментации вредных веществ в атмосфере (для Cl_2, HCl, HF $F = 1$); m — коэффициент, учитывающий условия выхода газа из устья трубы, его определяют графически или приближенно по формуле

$$m = \frac{1{,}5 \cdot 10^3 w_г^2 D_т}{H^2 \Delta t}, \qquad (VII.4)$$

где $w_г$ — средняя скорость газа на выходе из трубы, м/с; $D_т$ — диаметр трубы, м.

Метод достижения ПДК с помощью «высоких труб» служит лишь паллиативом, так как не предохраняет атмосферу, а лишь переносит загрязнения из одного района в другие.

В соответствии с характером вредных примесей различают методы очистки газов от аэрозолей и от газообразных и парообразных примесей. Все способы очистки газов определяются, в первую очередь, физико-химическими свойствами примесей, их агрегатным состоянием, дисперсностью, химическим составом и др. Разнообразие вредных примесей в промышленных газовых выбросах приводит к большому разнообразию методов очистки, применяемых реакторов и химических реагентов.

Очистка газов от аэрозолей. Методы очистки по их основному принципу можно разделить на механическую очистку, электростатическую очистку и очистку с помощью звуковой и ультразвуковой коагуляции.

Механическая очистка газов включает сухие и мокрые методы. К сухим методам относятся: 1) гравитационное осаждение; 2) инерционное и центробежное пылеулавливание; 3) фильтрация. В большинстве промышленных газоочистительных установок комбинируется несколько приемов очистки от аэрозолей, причем конструкции очистных аппаратов весьма многочисленны.

Гравитационное осаждение основано на осаж-

дении взвешенных частиц под действием силы тяжести при движении запыленного газа с малой скоростью без изменения направления потока. Процесс производят в отстойных газоходах и пылеосадительных камерах. Для уменьшения высоты осаждения частиц в осадительных камерах установлено на расстоянии 40—100 мм множество горизонтальных полок, разбивающих газовый поток на плоские струи. Производительность осадительных камер $\Pi = Sw_0$, где S — площадь горизонтального сечения камеры, или общая площадь полок, м²; w_0 — скорость осаждения частиц, м/с. Гравитационное осаждение действенно лишь для крупных частиц диаметром более 50—100 мкм, причем степень очистки составляет не выше 40—50%. Метод пригоден лишь для предварительной, грубой очистки газов.

Инерционное осаждение основано на стремлении взвешенных частиц сохранять первоначальное направление движения при изменении направления газового потока. Среди инерционных аппаратов наиболее часто применяются жалюзийные пылеуловители с большим количеством щелей (жалюзи). Газы обеспыливаются, выходя через щели и меняя при этом направление движения, скорость газа на входе в аппарат составляет 10—15 м/с. Гидравлическое сопротивление аппарата 100—400 Па (10—40 мм вод. ст.). Частицы пыли с $d < 20$ мкм в жалюзийных аппаратах не улавливаются. Степень очистки в зависимости от дисперсности частиц составляет 20—70%. Инерционный метод может применяться лишь для грубой очистки газа. Помимо малой эффективности недостаток этого метода — быстрое истирание или забивание щелей.

Центробежные методы очистки газов основаны на действии центробежной силы, возникающей при вращении очищаемого газового потока в очистном аппарате или при вращении частей самого аппарата. В качестве центробежных аппаратов пылеочистки применяют циклоны различных типов: батарейные циклоны, вращающиеся пылеуловители (ротоклоны) и др. Циклоны наиболее часто применяются в промышленности для осаждения твердых аэрозолей. Газовый поток подается в цилиндрическую часть циклона тангенциально, описывает спираль по направлению к дну конической части и затем устремляется вверх через турбулизованное ядро потока у оси циклона на выход. Циклоны характеризуются высокой производительностью по газу, простотой устройства, надежностью в работе. Степень очистки от пыли зависит от размеров частиц. Для циклонов высокой производительности, в частности батарейных циклонов ($V_г$ более 20 000 м³/ч), степень очистки составляет около 90% при диаметре частиц $d > 30$ мкм. Для частиц с $d = 5$—30 мкм степень очистки снижается до 80%, а при $d = 2$—5 мкм она составляет менее 40%. Диаметр частиц, улавливаемых циклоном на 50%, можно определить по эмпирической формуле

$$d = \sqrt{\frac{9\mu D_ц}{2\pi N_{об} w_г (\rho_ч - \rho_г)}}, \qquad (VII.5)$$

где μ — вязкость газа, Па · с; $D_ц$ — диаметр выходного патрубка

циклона, м; $N_{об}$ — эффективное число оборотов газа в циклоне; $w_г$ — средняя входная скорость газа, м/с; $\rho_ч$, $\rho_г$ — плотность частиц и газа, кг/м³.

Гидравлическое сопротивление высокопроизводительных циклонов составляет около 1080 Па. Циклоны широко применяют при грубой и средней очистке газа от аэрозолей. Другим типом центробежного пылеуловителя служит ротоклон, состоящий из ротора и вентилятора, помещенного в осадительный кожух. Лопасти вентилятора, вращаясь, направляют пыль в канал, который ведет в приемник пыли.

Фильтрация основана на прохождении очищаемого газа через различные фильтрующие ткани (хлопок, шерсть, химические волокна, стекловолокно и др.) или через другие фильтрующие материалы (керамика, металлокерамика, пористые перегородки из пластмассы и др.). Наиболее часто для фильтрации применяют специально изготовленные волокнистые материалы — стекловолокно, шерсть или хлопок с асбестом, асбоцеллюлоза. В зависимости от фильтрующего материала различают тканевые фильтры (в том числе рукавные), волокнистые, из зернистых материалов (керамика, металлокерамика, пористые пластмассы). Тканевые фильтры, чаще всего рукавные, применяются при температуре очищаемого газа не выше 60—65° С. В зависимости от гранулометрического состава пылей и начальной запыленности степень очистки составляет 85—99%. Гидравлическое сопротивление фильтра ΔP около 1000 Па; расход энергии ~1 кВт · ч на 1000 м³ очищаемого газа. Для непрерывной очистки ткани продувают воздушными струями, которые создаются различными устройствами — соплами, расположенными против каждого рукава, движущимися наружными продувочными кольцами и др. Сейчас применяют автоматическое управление рукавными фильтрами с продувкой их импульсами сжатого воздуха.

Волокнистые фильтры, имеющие поры, равномерно распределенные между тонкими волокнами, работают с высокой эффективностью; степень очистки $\eta = 99{,}5—99{,}9\%$ при скорости фильтруемого газа 0,15—1,0 м/с и $\Delta P = 500—1000$ Па.

На фильтрах из стекловолокнистых материалов возможна очистка агрессивных газов при температуре до 275 °С. Для тонкой очистки газов при повышенных температурах применяют фильтры из керамики, тонковолокнистой ваты из нержавеющей стали, обладающие высокой прочностью и устойчивостью к переменным нагрузкам; однако их гидравлическое сопротивление велико — 1000 Па.

Фильтрация — весьма распространенный прием тонкой очистки газов. Ее преимущества — сравнительная низкая стоимость оборудования (за исключением металлокерамических фильтров) и высокая эффективность тонкой очистки. Недостатки фильтрации — высокое гидравлическое сопротивление и быстрое забивание фильтрующего материала пылью.

Мокрая очистка газов от аэрозолей основана на промывке газа жидкостью (обычной водой) при возможно более развитой поверхности контакта жидкости с частицами аэрозоля и

возможно более интенсивном перемешивании очищаемого газа с жидкостью. Этот универсальный метод очистки газов от частиц пыли, дыма и тумана любых размеров является наиболее распространенным приемом заключительной стадии механической очистки, в особенности для газов, подлежащих охлаждению. В аппаратах мокрой очистки применяют различные приемы развития поверхности соприкосновения жидкости и газа (см. гл. III).

Башни с насадкой (насадочные скрубберы) отличаются простотой конструкции и эксплуатации, устойчивостью в работе, малым гидравлическим сопротивлением (ΔP = 300—800 Па) и сравнительно малым расходом энергии. В насадочном скруббере возможна очистка газов с начальной запыленностью до 5—6 г/м³. Эффективность одной ступени очистки для пылей с $d > 5$ мкм не превышает 70—80%. Насадка быстро забивается пылью, особенно при высокой начальной запыленности.

Орошаемые циклоны (центробежные скрубберы) применяются для очистки больших объемов газа. Они имеют сравнительно небольшое гидравлическое сопротивление — 400—850 Па. Для частиц размером 2—5 мкм степень очистки составляет ~50%. Центробежные скрубберы высокопроизводительны благодаря большой скорости газа; во входном патрубке $w_г$ = 18—20 м/с, а в сечении скруббера $w_г$ = 4—5 м/с.

Пенные аппараты применяются для очистки газов от аэрозолей полидисперсного состава. Интенсивный пенный режим создается на полках аппарата при линейной скорости газа в его полном сечении 1—4 м/с. Пенные газоочистители обладают высокой производительностью по газу и сравнительно небольшим гидравлическим сопротивлением (ΔP одной полки около 600 Па). Для частиц с диаметром $d > 5$ мкм эффективность их улавливания на одной полке аппарата 98—99%. При $d < 5$ мкм η = 75—80%. Аппарат имеет 1—2 полки.

Скрубберы Вентури (см. рис. 31) — высокоинтенсивные газоочистительные аппараты, но работающие с большим расходом энергии. Скорость газа в сужении трубы (горловине скруббера) составляет 100—200 м/с, а в некоторых установках — до 1200 м/с. При такой скорости очищаемый газ разбивает на мельчайшие капли завесу жидкости, вспрыскиваемой по периметру трубы. Это приводит к интенсивному столкновению частиц аэрозоля с каплями и улавливанию частиц под действием сил инерции. Скруббер Вентури — универсальный малогабаритный аппарат, обеспечивающий улавливание тумана на 99—100%, частиц пыли с d = 0,01—0,35 мкм — на 50—85% и частиц пыли с d = 0,5—2 мкм — на 97%. Для аэрозолей с d = 0,3 —10 мкм эффективность улавливания определяется в основном силами инерции и может быть оценена по формуле

$$\eta = 1 - e^{-KL\sqrt{\psi}}, \qquad \text{(VII.6)}$$

где K — константа; L — количество жидкости, подаваемой в газ, дм³/м³; ψ — инерционный параметр, отнесенный к скорости газа

в горловине; при $\eta \geqslant 90\%$ ψ является однозначной функцией перепада давления в скруббере.

Главный дефект скрубберов Вентури — большой расход энергии по преодолению высокого гидравлического сопротивления, которое в зависимости от скорости газа в горловине может составлять 2200—12 800 Па (230—1300 мм вод. ст.). Помимо того, аппарат не отличается надежностью в эксплуатации, управление им сложное.

Основной недостаток всех методов мокрой очистки газов от аэрозолей — это образование больших объемов жидких отходов (шлама). Таким образом, если не предусмотрены замкнутая система водооборота и утилизация всех компонентов шлама, то мокрые способы газоочистки по существу только переносят загрязнители из газовых выбросов в сточные воды, т. е. из атмосферы в водоемы.

Электростатическая очистка газов служит универсальным средством, пригодным для любых аэрозолей, включая туманы кислот, и при любых размерах частиц. Метод основан на ионизации и зарядке частиц аэрозоля при прохождении газа через электрическое поле высокого напряжения, создаваемое коронирующими электродами. Осаждение частиц происходит на заземленных осадительных электродах. Промышленные электрофильтры состоят из ряда заземленных пластин или труб, через которые пропускается очищаемый газ. Между осадительными электродами подвешены проволочные коронирующие электроды, к которым подводится напряжение 25—100 кВ (обычно отрицательное). Теоретическое выражение для степени улавливания аэрозолей в электрофильтрах имеет вид

$$\eta = 1 - e^{-\nu}, \qquad (VII.7)$$

$$\nu = \frac{2uL}{Rw_{\text{г}}}, \qquad (VII.8)$$

где u — скорость дрейфа частиц к электроду; L — длина электрода; R — радиус электрода; $w_{\text{г}}$ — скорость очищаемого газа.

На рис. 74 приведены идеальные кривые зависимости степени улавливания аэрозолей в электрофильтре от размеров частиц, рассчитанные из формул (VII.7), (VII.8) и из уравнения, определяющего отношение скоростей уменьшения счетных концентраций для заряженного и незаряженного аэрозоля:

$$s = \frac{\lambda \exp \lambda}{\exp \lambda - 1} - \frac{2\lambda n^+ n^-}{n^2}, \qquad (VII.9)$$

где n — число элементарных зарядов e на частице; n^+, n^- — число положительных и отрицательных зарядов.

Параметр λ определяют по уравнению

$$\lambda = q_1 q_2 / (2rkT), \qquad (VII.10)$$

где q_1, q_2 — заряды частиц; r — радиус частиц; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Кривые на рис. 74 отвечают разным значениям произведения pEE_0, где p — коэффициент; для непроводящих частиц $p = 1{,}5$—2, для

проводящих частиц $p = 3$; E — напряженность электрического поля; E_0 — критическое значение напряженности поля. Фактическая зависимость η от d для промышленных электрофильтров определяется экспериментально. Очистка осложнена прилипанием частиц к электроду, аномальным (пониженным) сопротивлением слоя пыли на электродах и др.

Электрофильтры могут работать в широком диапазоне температур (от —20 до 500 °C) и давлений. Их гидравлическое сопротивление

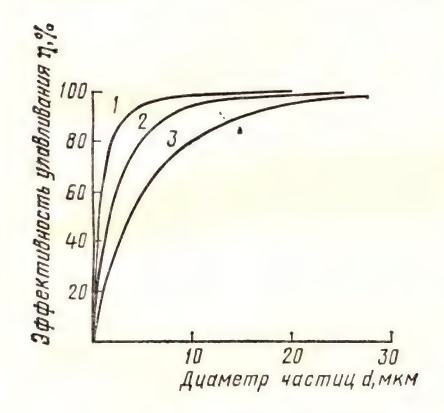


Рис. 74. Зависимость степени улавливания пыли в электрофильтре от размеров частиц:
1—pEE_0=160; 2—pEE_0=80; 3—pEE_0=40

Рис. 75. Схема мокрого пылеулавливания с предварительной электризацией:
1 — камера электризации; 2 — коронирующий электрод; 3 — пенный аппарат; 4 — газожидкостный (пенный) слой; 5 — заземленная решетка: I — очищаемый газ; II — вода; III — очищенный газ; IV — слив шлама

невелико — 100—150 Па (10—15 мм вод. ст). Степень очистки — выше 90%, достигая 99,9% на многопольных электрофильтрах при оптимальном режиме, при $d > 1$ мкм. Недостаток этого метода — большие капиталовложения на содержание очистных установок и значительный расход энергии на создание электрического поля. Расход энергии на электростатическую очистку 0,1—0,5 кВт на 1000 м³ очищаемого газа.

Звуковая и ультразвуковая коагуляция, а также предварительная электризация пока мало применяются в промышленности и находятся, в основном, в стадии разработки. Они основаны на укрупнении аэрозольных частиц, облегчающем их улавливание традиционными методами. Аппаратура звуковой коагуляции состоит из генератора звука, коагуляционной камеры и осадителя. Звуковые и ультразвуковые методы применимы для агрегирования мелкодисперсных аэрозольных частиц (тумана серной кислоты, сажи) перед их улавливанием другими методами, например в циклонах. Начальная концентрация частиц аэрозоля для звуковой коагуляции должна быть не менее 2 г/м³ (для частиц $d = 1—10$ мкм).

Коагуляцию аэрозолей методом предварительной электризации производят, например, пропусканием газа через электризационную камеру с коронирующими электродами, где происходит зарядка и коагуляция частиц, а затем через мокрый газоочиститель, в котором газожидкостный слой служит осадительным электродом (рис. 75). Осадительным электродом может служить пенный слой в пенных аппаратах, слой газожидкостной эмульсии в насадочных скрубберах и других мокрых газопромывателях, у которых решетки или другие соответствующие детали должны быть заземлены.

Очистка газов от парообразных и газообразных примесей. Газы в химической промышленности обычно загрязнены вредными примесями, поэтому очистка широко применяется на химических заводах для технологических и санитарных (экологических) целей. Промышленные способы очистки газовых выбросов от газообразных и парообразных токсичных примесей можно разделить на три основные группы: 1) абсорбция жидкостями; 2) адсорбция твердыми поглотителями и 3) каталитическая очистка. В меньших масштабах применяются термические методы сжигания (или дожигания) горючих загрязнений, способ химического взаимодействия примесей с сухими поглотителями и окисление примесей озоном.

А б с о р б ц и я ж и д к о с т я м и применяется в промышленности для извлечения из газов диоксида серы, сероводорода и других сернистых соединений, оксидов азота, паров кислот (HCl, HF, H_2SO_4), диоксида и оксида углерода, разнообразных органических соединений (фенол, формальдегид, летучие растворители и др.).

Абсорбционные методы служат для технологической и санитарной очистки газов. Они основаны на избирательной растворимости газо-

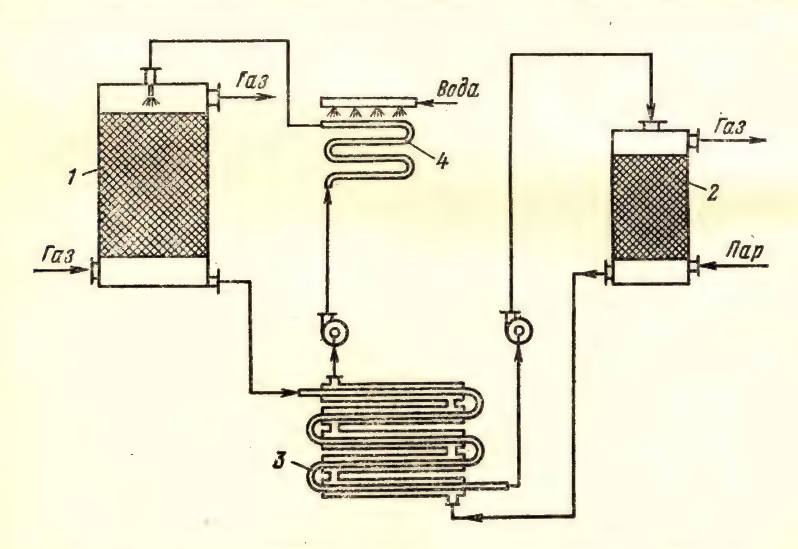


Рис. 76. Схема установки для абсорбционно-десорбционного метода разделения газов:

1 — абсорбер; 2 — десорбер; 3 — теплообменник; 4 — холодильник

образных и парообразных примесей в жидкости (физическая абсорбция) или на избирательном извлечении примесей химическими реакциями с активным компонентом поглотителя (хемосорбция). Абсорбционная очистка — непрерывный и, как правило, циклический процесс, так как поглощение примесей обычно сопровождается регенерацией поглотительного раствора и его возвращением в начало цикла очистки. При физической абсорбции (и в некоторых хемосорбционных процессах) регенерацию абсорбента проводят нагреванием и снижением давления, в результате чего происходит десорбция поглощенной газовой примеси и ее концентрирование (рис. 76).

Некоторые формулы для расчета абсорбционных и хемосорбционных процессов приведены в гл. V. Показатели абсорбционной очистки: степень очистки (КПД) и коэффициент массопередачи k зависят от растворимости газа в абсорбенте, технологического режима в реакторе (w, T, P) и от других факторов, например от равновесия и скорости химических реакций при хемосорбции. В хемосорбционных процессах, где в жидкой фазе происходят химические реакции, коэффициент массопередачи увеличивается по сравнению с физической абсорбцией. Большинство хемосорбционных процессов газоочистки обратимы, т. е. при повышении температуры поглотительного раствора химические соединения, образовавшиеся при хемосорбции, разлагаются с регенерацией активных компонентов поглотительного раствора и с десорбцией поглощенной из газа примеси. Этот прием положен в основу регенерации хемосорбентов в циклических системах газоочистки. Хемосорбция в особенности применима для тонкой очистки газов при сравнительно небольшой начальной концентрации примесей.

Абсорбенты, применяемые в промышленности, оцениваются по следующим показателям: а) абсорбционная емкость, т. е. растворимость извлекаемого компонента в поглотителе в зависимости от температуры и давления; б) селективность, характеризуемая соотношением растворимостей разделяемых газов и скоростей их абсорбции; в) минимальное давление паров во избежание загрязнения очищаемого газа парами абсорбента; г) дешевизна; д) отсутствие коррозирующего действия на аппаратуру. В качестве абсорбентов применяют воду, растворы аммиака, едких и карбонатных щелочей, солей марганца, этаноламины, масла, суспензии гидроксида кальция, оксидов марганца и магния, сульфат магния и др.

Очистная аппаратура аналогична уже рассмотренной аппаратуре мокрого улавливания аэрозолей (см. с. 165 и сл.). Наиболее распространен универсальный реактор — насадочный скруббер, применяемый для очистки газов от диоксида серы, сероводорода, хлороводорода, хлора, оксида и диоксида углерода, фенолов и т. д. В насадочных скрубберах скорость массообменных процессов мала из-за малоинтенсивного гидродинамического режима этих реакторов, работающих при скорости газа $w_г = 0{,}02—0{,}7$ м/с. Объемы аппаратов поэтому велики и установки громоздки.

Для очистки выбросов от газообразных и парообразных примесей применяют и интенсивную массообменную аппаратуру — пенные

аппараты, безнасадочный форсуночный абсорбер, скруббер Вентури, работающие при более высоких скоростях газа. Пенные абсорберы работают при $w_г = 1—3$ м/с и обеспечивают сравнительно высокую скорость абсорбционно-десорбционных процессов; их габариты в несколько раз меньше, чем насадочных скрубберов. При достаточном

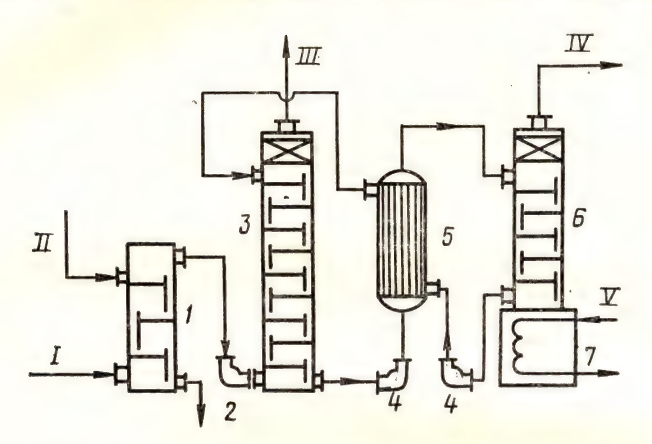


Рис. 77. Схема абсорбционной очистки газов от CO_2 с получением товарного диоксида углерода:

1 — холодильник; *2* — воздуходувка; *3* — пенный абсорбер; *4* — насос; *5* — теплообменник; *6* — пенный десорбер; *7* — кипятильник десорбера; *I* — очищенный газ; *II* — вода; *III* — очищенный газ; *IV* — диоксид углерода потребителю; *V* — пар

числе ступеней очистки (многополочный пенный аппарат) достигаются высокие показатели глубины очистки: для некоторых процессов до 99%. Особенно перспективны для очистки газов от аэрозолей и вредных газообразных примесей пенные аппараты со стабилизатором пенного слоя. Они сравнительно просты по конструкции и работают в режиме высокой турбулентности при линейной скорости газа до 4—5 м/с.

Примером безотходной абсорбционно-десорбционной циклической схемы может служить поглощение диоксида углерода из отходящих газов растворами моноэтаноламина с последующей регенерацией поглотителя при десорбции CO_2. На рис. 77 приведена схема абсорбции CO_2 в пенных абсорберах; десорбция CO_2 производится также при пенном режиме. Установка безотходна, так как чистый диоксид углерода после сжижения передается потребителю в виде товарного продукта.

Абсорбционные методы характеризуются непрерывностью и универсальностью процесса, экономичностью и возможностью извлечения больших количеств примесей из газов. Недостаток этого метода в том, что насадочные скрубберы, барботажные и даже пенные аппараты обеспечивают достаточно высокую степень извлечения вредных примесей (до ПДК) и полную регенерацию поглотителей только при большом числе ступеней очистки. Поэтому технологические схемы

мокрой очистки, как правило, сложны, многоступенчаты, и очистные реакторы (особенно скрубберы) имеют большие объемы.

Любой процесс мокрой абсорбционной очистки выхлопных газов от газообразных и парообразных примесей целесообразен только в случае его цикличности и безотходности. Но и циклические системы мокрой очистки конкурентоспособны только тогда, когда они совмещены с пылеочисткой и охлаждением газа.

Адсорбционные методы применяются для различных технологических целей — разделение парогазовых смесей на компоненты с выделением фракций, осушка газов и для санитарной очистки газовых выхлопов. В последнее время адсорбционные методы выходят на первый план как надежное средство защиты атмосферы от токсичных газообразных веществ, обеспечивающее возможность концентрирования и утилизации этих веществ.

Адсорбционные методы основаны на избирательном извлечении из парогазовой смеси определенных компонентов при помощи адсорбентов — твердых высокопористых материалов, обладающих развитой удельной поверхностью $S_{уд}$ ($S_{уд}$ — отношение поверхности к массе, м^2/г). Промышленные адсорбенты, чаще всего применяемые в газоочистке, — это активированный уголь, силикагель, алюмогель, природные и синтетические цеолиты (молекулярные сита). Основные требования к промышленным сорбентам — высокая поглотительная способность, избирательность действия (селективность), термическая устойчивость, длительная служба без изменения структуры и свойств поверхности, возможность легкой регенерации. Чаще всего для санитарной очистки газов применяют активный уголь благодаря его высокой поглотительной способности и легкости регенерации.

Адсорбцию газовых примесей обычно ведут в полочных реакторах периодического действия без теплообменных устройств; адсорбент расположен на полках реактора. Когда необходим теплообмен (например, требуется получить при регенерации десорбат в концентрированном виде), используют адсорберы с встроенными теплообменными элементами или выполняют реактор в виде трубчатых теплообменников; адсорбент засыпан в трубки, а в межтрубном пространстве циркулирует теплоноситель.

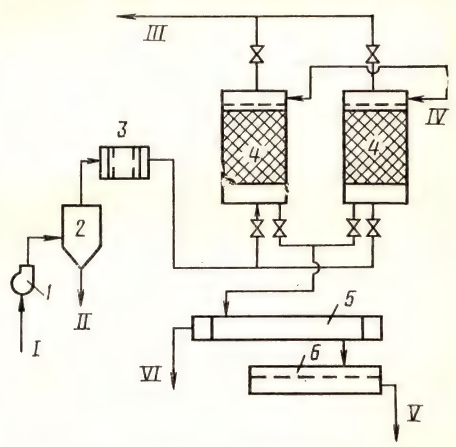


Рис. 78. Схема адсорбционной газоочистительной установки:

1 — вентилятор; 2 — брызгоуловитель; 3 — фильтр; 4 — адсорбер; 5 — конденсатор; 6 — сборник-отстойник; I — очищаемый газ; II — слив; III — очищенный газ; IV — пар; V — конденсат; VI — слив на дальнейшую переработку

Очищаемый газ подается в адсорбер со скоростью 0,05—0,3 м/с. После очистки адсорбер переключается на регенерацию.

Адсорбционная установка, состоящая из нескольких реакторов, работает в целом непрерывно, так как одновременно одни реакторы находятся на стадии очистки, а другие — на стадиях регенерации, охлаждения и др. (рис. 78). Регенерацию проводят нагреванием, например выжиганием органических веществ, пропусканием острого или перегретого пара, воздуха, инертного газа (азота). Иногда адсорбент, потерявший активность (экранированный пылью, смолой), полностью заменяют.

Наиболее перспективны непрерывные циклические процессы адсорбционной очистки газов в реакторах с движущимся или взвешенным слоем адсорбента, которые характеризуются высокими скоростями газового потока (на порядок выше, чем в периодических реакторах), высокой производительностью по газу и интенсивностью работы (см. гл. II, рис. 7).

Общие достоинства адсорбционных методов очистки газов: 1) глубокая очистка газов от токсических примесей; 2) сравнительная легкость регенерации этих примесей с превращением их в товарный продукт или возвратом в производство; таким образом, осуществляется принцип безотходной технологии. Адсорбционный метод незаменим для удаления токсических примесей, содержащихся в малых концентрациях, т. е. для тонкой очистки выхлопных газов — от органических веществ, паров ртути и др. Другими словами, адсорбционный метод рационален как завершающий этап санитарной очистки газов.

Недостатки большинства адсорбционных установок — периодичность процесса и связанная с этим малая интенсивность реакторов, высокая стоимость периодической регенерации адсорбентов. Применение непрерывных способов очистки в движущемся и кипящем слое адсорбента устраняет эти недостатки, но требует высокопрочных промышленных сорбентов, разработка которых для большинства процессов еще не завершена.

Каталитические методы очистки газов основаны на реакциях в присутствии твердых катализаторов, т. е. на закономерностях гетерогенного катализа (см. гл. VI). В результате каталитических реакций примеси, находящиеся в газе, превращаются в другие соединения, т. е. в отличие от рассмотренных методов примеси не извлекаются из газа, а трансформируются в безвредные соединения, присутствие которых допустимо в выхлопном газе, либо в соединения, легко удаляемые из газового потока. Если образовавшиеся вещества подлежат удалению, то требуются дополнительные операции (например, извлечение жидкими или твердыми сорбентами).

Трудно провести границу между адсорбционными и каталитическими методами газоочистки, так как такие традиционные адсорбенты, как активированный уголь, цеолиты, служат активными катализаторами для многих химических реакций. Очистку газов на адсорбентах-катализаторах называют адсорбционно-каталитической. Этот прием очистки выхлопных газов весьма перспективен ввиду высокой эффективности очистки от примесей и возможности очищать большие объемы газов, содержащих малые доли примесей (например, 0,1—0,2 в объемных

долях SO_2). Но методы утилизации соединений, полученных при катализе, иные, чем в адсорбционных процессах.

Адсорбционно-каталитические методы применяются для очистки промышленных выбросов от диоксида серы и сероводорода. Катализатором окисления диоксида серы в триоксид и сероводорода в серу служат модифицированный добавками активированный уголь и другие углеродные сорбенты. В присутствии паров воды на поверхности угля в результате окисления SO_2 образуется серная кислота, концентрация которой в адсорбенте составляет в зависимости от количества промывной воды при регенерации угля от 15 до 70%. В зависимости от способа регенерации активированного угля товарными продуктами адсорбционно-каталитической очистки от SO_2 могут быть разбавленная серная кислота, концентрированный диоксид серы (при регенерации термодесорбцией в потоке инертного газа).

Представляет большой интерес очистка дымовых газов ТЭЦ или других отходящих газов, содержащих SO_2 (концентрацией 1—2% SO_2), во взвешенном слое высокопрочного активного угля с получением в качестве товарного продукта серной кислоты и серы. На рис. 79 приведен один из вариантов энерготехнологической схемы адсорбционно-каталитической очистки отходящих газов от диоксида серы. Очищаемый газ движется навстречу адсорбенту, который регенерируется в верхних секциях многосекционного реактора с кипящими слоями адсорбента (генератор серы, отпарная секция) и охлаждается в средней, отпарной, секции. В нижней — адсорбционной секции происходит адсорбция SO_2 и каталитическое окисление его в серную кислоту. Адсорбент, насыщенный серной кислотой, вновь подается наверх в генератор серы, а очищенный газ отводится сверху адсорбционной секции.

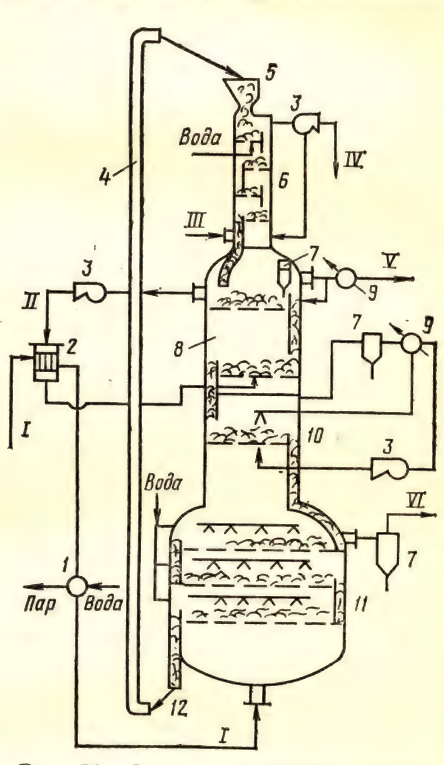


Рис. 79. Схема адсорбционно-каталитической очистки выхлопных газов от SO_2 во взвешенном слое адсорбента:

1 — котел-утилизатор; *2* — теплообменник; *3* — газодувка; *4* — транспортер активного угля; *5* — бункер для адсорбента; *6* — генератор серы; *7* — сепаратор; *8* — отпарная секция; *9* — конденсатор; *10* — охлаждающая секция; *11* — адсорбционная секция; *12* — переточный стояк; *I* — очищаемый газ, содержащий 1,3—1,6% SO_2, 500—550°C; *II* — циркуляционный газ; *III* — газ, содержащий 85% H_2S; *IV* — газ, содержащий 1,5% H_2S на установку получения серы; *V* — газ, содержащий 88% SO_2, на установку получения серы; *VI* — очищенный газ

Другим примером адсорбционно-каталитического метода может служить очистка газов от сероводорода окислением на активном угле или на цеолитах во взвешенном слое адсорбента-катализатора.

Широко распространен способ каталитического окисления токсичных органических соединений и оксида углерода с применением активных катализаторов, не требующих высокой температуры зажигания. На рис. 80 приведена одна из возможных схем каталитического окисления CO в составе отходящих газов. Катализатором служат металлы группы платины, нанесенные на носитель-сплав с высоким содержанием никеля.

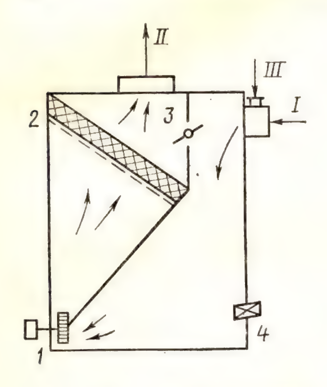


Рис. 80. Схема каталитического окисления оксида углерода в составе выхлопных газов:

1 — вентилятор; 2 — слой катализатора; 3 — заслонка; 4 — пусковая горелка; I — очищаемый газ; II — очищенный газ; III — природный газ

В промышленности применяют также каталитическое восстановление и гидрирование токсичных примесей в выхлопных газах. На селективных катализаторах гидрируют CO до CH_4 и H_2O, оксиды азота — до N_2 и H_2O и т. д. Применяют восстановление оксидов азота в элементарный азот на палладиевом или платиновом катализаторах.

Каталитические методы получают все большее распространение благодаря глубокой очистке газов от токсичных примесей (до 99,9%) при сравнительно невысоких температурах и обычном давлении, а также при весьма малых начальных концентрациях примесей. Каталитические методы позволяют утилизировать реакционную теплоту, т. е. создавать энерготехнологические системы. Установки каталитической очистки просты в эксплуатации и малогабаритны.

Недостаток многих процессов каталитической очистки — образование новых веществ, которые подлежат удалению из газа другими методами (абсорбция, адсорбция), что усложняет установку и снижает общий экономический эффект.

Термические методы обезвреживания газовых выбросов применимы при высокой концентрации горючих органических загрязнителей или оксида углерода. Простейший метод — факельное сжигание — возможен, когда концентрация горючих загрязнителей близка к нижнему пределу воспламенения. В этом случае примеси служат топливом; температура процесса 750—900°С, и теплоту горения примесей можно утилизировать.

Когда концентрация горючих примесей меньше нижнего предела воспламенения, то необходимо подводить некоторое количество теплоты извне. Чаще всего теплоту подводят добавкой горючего газа и его сжиганием в очищаемом газе. Горючие газы проходят систему утилизации теплоты и выбрасываются в атмосферу. Такие энерготехнологические схемы применяют при достаточно высоком содержа-

нии горючих примесей, иначе возрастает расход добавляемого горючего газа.

Для полноценной очистки газовых выбросов целесообразны комбинированные методы, в которых применяется оптимальное для каждого конкретного случая сочетание грубой, средней и тонкой очистки газов и паров. На первых стадиях, когда содержание токсичной примеси велико, более подходят абсорбционные методы, а для доочистки — адсорбционные или каталитические.

Наиболее надежным и самым экономичным способом охраны биосферы от вредных газовых выбросов является переход к безотходному производству.

3. Сточные воды промышленных предприятий и методы их очистки

Промышленные сточные воды можно классифицировать по происхождению, т. е. по отраслям промышленности, по характеру технологических процессов, по фазово-дисперсному признаку и по составу. В табл. 3 показаны отрасли промышленности, сточные воды которых содержат наибольшее количество примесей, опасных для живой природы.

Таблица 3

Основные токсические примеси в промышленных стоках

Происхождение сточных вод	Основные токсичные примеси
Нефтеперерабатывающая промышленность	Нафтеновые кислоты, нефтепродукты, фенолы, сульфиды (H_2S), хлориды, сульфаты, ПАВ, органические взвеси
Коксохимическая промышленность	Фенолы, сероводород, смолы, углеводороды, роданиды, аммиак, цианиды, органические взвеси
Целлюлозно-бумажная промышленность	Меркаптаны, сульфиты, спирты, альдегиды, кетоны, органические взвеси
Производство синтетических полимеров и пластмасс	Стирол, акрилонитрил, акрилаты, сульфаты, фенолы, ароматические углеводороды, альдегиды, спирты, циклогексан, органические кислоты, взвеси и др.
Производство синтетического каучука	Бутилен, бутадиен, ацетон, органические кислоты и их соли, ацетонитрил, аммиак, альдегиды, спирты, углеводороды и др.
Производство экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений	Серная, фосфорная, кремнефтористоводородная кислоты, соединения фтора, хлороводород
Хлорная промышленность	Ртуть, хлор, хлориды

Из табл. 3, в которой приведены лишь выборочные данные, видно, что в промышленных сточных водах может содержаться большое

количество неорганических и органических соединений. В СССР установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) в водоемах для 500 индивидуальных химических соединений. В табл. 4 приведены примеры ПДК некоторых токсичных веществ в водоемах санитарно-бытового и рыбохозяйственного значения.

Таблица 4

Предельно допустимые концентрации некоторых соединений в водоемах

Соединение	ПДК, мг/м³
Неорганические вещества	
Кислоты (H_2SO_4, HNO_3, HCl)	30
Мышьяк и его соединения	0,05
Соединения ртути (II)	0,005
Сульфиды	0,1
Фтор и его соединения	1,5
Хлор свободный	Отсутствие
Цианиды	0,1
Органические вещества	
Бензол	0,5
Ксилолы	0,05
Меркаптаны	0,01—2
Нефть и нефтепродукты	0,05
Смолы	20—50
Стирол	0,1
Толуол	0,5
Фенол	0,002
Формальдегид	0,5
Хлорбензол	0,1

Однако и в тех количествах, которые допускаются санитарными нормами (ПДК), токсичные вещества отравляют и засоряют гидросферу. Из табл. 4 видно, что по составу сточные воды делят на две группы: а) содержащие неорганические примеси, в том числе токсичные, и б) содержащие органические примеси, в том числе токсичные. Неорганические примеси (минеральные кислоты, гидроксиды, соли, ионы тяжелых металлов и др.) в водоемах повышают солесодержание, изменяют свойства воды, влияют на живые организмы и образуют нерастворимые осадки.

Сточные воды, содержащие органические примеси, оказывают особо вредное влияние на биосферу. Вредное воздействие органических примесей промышленных стоков на водоемы и прилегающие к ним районы весьма разнообразно и оценивается, в частности, *химическим и биохимическим потреблением кислорода*. Органические примеси, попадая в водоемы, связывают растворенный в воде кислород на различные окислительные

процессы и в первую очередь на аэробное* биологическое разложение примесей. Таким образом, сброс стоков, содержащих органические вещества, приводит к дефициту кислорода, необходимого для существования живых организмов и растений в водоемах. Косвенными показателями загрязненности сточных вод (и водоемов) органическими веществами служат окисляемость или химическое потребление кислорода (ХПК) и биохимическое потребление кислорода (БПК). Под ХПК принимают количество кислорода (в мг), необходимое для окисления 1 мг вещества в CO_2, H_2O, NO_3 или для окисления органических примесей, содержащихся в 1 $дм^3$ воды. Для определения ХПК применяется стандартная методика, по которой в качестве окислителя используется дихромат калия ($K_2Cr_2O_7$) в присутствии катализатора — сульфата серебра. БПК — главный показатель загрязненности воды органическими примесями, а также эффективности очистки воды. Под БПК принимают количество кислорода (в $мг/дм^3$), израсходованного за определенный промежуток времени на аэробное биохимическое окисление (разложение) нестойких органических веществ, содержащихся в воде. В зависимости от периода времени, за которое определяют БПК, различают $БПК_5$ (за пять суток), $БПК_{10}$ (за десять суток) и т. д., вплоть до $БПК_{полн}$ (полное), когда все биологически окисляемые вещества разложились микроорганизмами.

Существующие методы очистки сточных вод (рис. 81) по их основному принципу разделяют на механические, физико-химические, биологические и термические. На рис. 81 дана классификация методов очистки сточных вод по фазово-дисперсной характеристике и химическому составу примесей. Ввиду многочисленности примесей и их сложного состава методы очистки сточных вод, как правило, применяются комплексно.

Механические методы очистки включают в основном отстаивание, осветление и фильтрацию. Эти наиболее доступные приемы очистки от крупнодисперсных взвесей применяются как первая стадия в общей схеме очистки сточных вод. Для этих операций применяется типовое оборудование — отстойники, решетки, фильтры. Центробежную отчистку от грубых взвесей проводят главным образом в гидроциклонах различных типов (см. гл. II, рис. 3).

Физико-химические методы применяют для очистки сточных вод от мелкодисперсных, коллоидных и растворенных веществ. Это флотация, коагуляция и флокуляция, экстракция растворителями, дистилляция и ректификация, адсорбция, обратный осмос и др.

Флотация применяется для очистки от грубо- и мелкодисперсных взвесей. Принцип флотационной очистки так же, как и при обогащении твердого сырья (см. гл. II), заключается в образовании комплексов частица — пузырек воздуха, всплывании пузырьков и

---

* Аэробными называются процессы биологического разложения органических примесей стоков, происходящие с участием кислорода воздуха, а анаэробными — без участия кислорода.

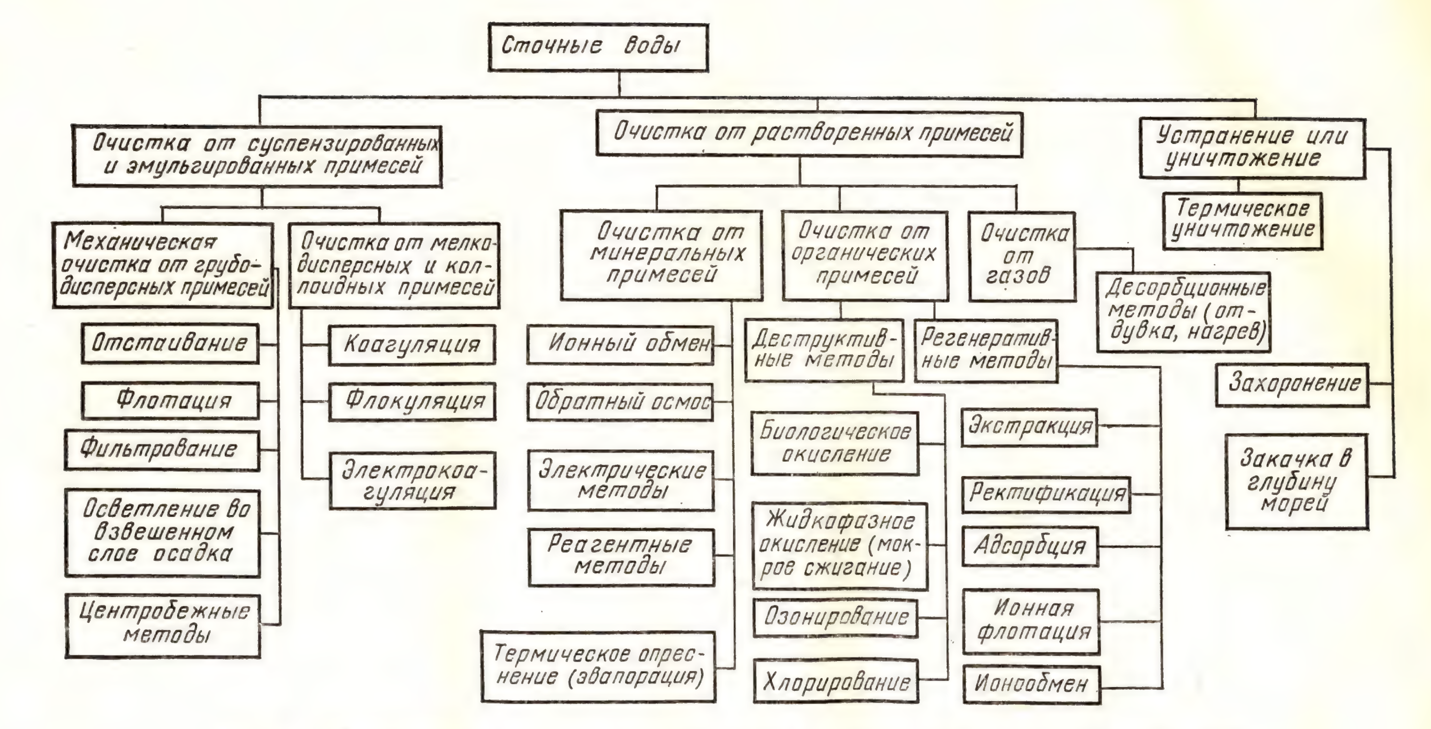


Рис. 81. Классификация основных методов очистки сточных вод химических производств

удалении образовавшегося слоя насыщенной примесями пены с поверхности воды.

Для очистки стоков от мелкодисперсных и коллоидных примесей используют их удаление с помощью коагулянтов и флокулянтов (см. гл. II), а также другие приемы, например электрокоагуляцию, т. е. электролиз с растворимыми катодами, выполненными из металлов (алюминия и железа), служащих коагулянтами. Коагуляцию производят непосредственно после удаления крупных взвесей.

Для очистки от растворенных примесей применяют обратный осмос, ультрафильтрацию, электродиализ, ионный обмен, абсорбцию, экстракцию. Обратный осмос (гиперфильтрация) — это процесс разделения растворов фильтрованием через мембраны, поры которых диаметром около 1 нм* пропускают молекулы воды, но непроницаемы (или полупроницаемы) для гидратированных ионов солей или недиссоциированных молекул. Ультрафильтрация — разделение растворов, содержащих высокомолекулярные соединения, мембранами, поры которых имеют диаметр 5—200 нм.

Для гиперфильтрации применяют полимерные мембраны — ацетатцеллюлозные, полиамидные и др. При фильтрации через мембрану должно быть приложено давление, превышающее осмотическое; наиболее высокое рабочее давление применяется при гиперфильтрации солевых растворов, обладающих высоким осмотическим давлением, и составляет 5—10 МПа при концентрации солей 20—30 г/дм³.

Интенсивность работы мембран определяют по формуле

$$\pi = \frac{v_{ф}}{F\tau}, \qquad (VII.11)$$

а их селективность выражают в процентах и рассчитывают по формуле

$$S = \frac{C_{исх} - C_{ф}}{C_{исх}} 100, \qquad (VII.12)$$

где $v_{ф}$ — объем фильтрата; F — рабочая поверхность мембраны; τ — время фильтрации; $C_{исх}$ и $C_{ф}$ — концентрация компонента в исходном растворе и в фильтрате.

Для очистки стоков химических, целлюлозно-бумажных, нефтехимических заводов методы гипер- и ультрафильтрации конкурентоспособны с традиционными способами и перспективны, так как энергозатраты сравнительно невелики (причем энергия может быть регенерирована), установки просты и компактны; высока селективность мембран, достигающая 99% и обеспечивающая получение чистой воды, которую можно возвратить в оборотную систему водоснабжения.

Сконцентрированные в мембранных фильтрах примеси — соли, индивидуальные органические соединения могут быть утилизированы.

Электродиализ применяется для опреснения воды, т. е. для удаления растворенных минеральных солей, кислот, щелочей,

---

* 1 нм — 10 Å.

а также радиоактивных веществ из сточных вод. Это процесс разделения ионов неорганических соединений, проводимый в многокамерном мембранном аппарате (электродиализаторе) под действием постоянного электрического тока. Электродиализатор (рис. 82) разделен чередующимися катионитовыми и анионитовыми мембранами, образующими чередующиеся концентрирующие и обессоливающие камеры. Под действием постоянного тока катионы в движении к катоду проникают через катионитовые мембраны, но задерживаются анионитовыми, а анионы, двигаясь к аноду, проходят анионитовые мембраны, но задерживаются катионитовыми. В результате, как это показано на рис. 82, ионы обоих знаков выводятся из одного ряда камер в смежный ряд камер, т. е. из одного ряда камер выводится концентрированный рассол, а из другого — обессоленная вода. При очистке сточных вод, содержащих соли кислот и оснований, можно получить в чистом виде и утилизировать эти кислоты и основания. Ионитовые мембраны изготовляют в виде композиций из термопластичного полимерного связующего (полиэтилен, полипропилен) и порошка ионообменных смол, а электроды — из платинированного титана. При производительности электродиализатора 15—20 м³/ч очищаемой сточной воды съем соли за один проход составляет 25—30% (т. е. степень обессоливания $\eta = 25—30\%$). Удельный расход энергии на сепарацию электролита можно рассчитать по формуле

$$W = \frac{26,8\,(C_{\text{н}} - C_{\text{к}})\,E}{n\eta_{\text{э}}\,10^6}, \qquad \text{(VII.13)}$$

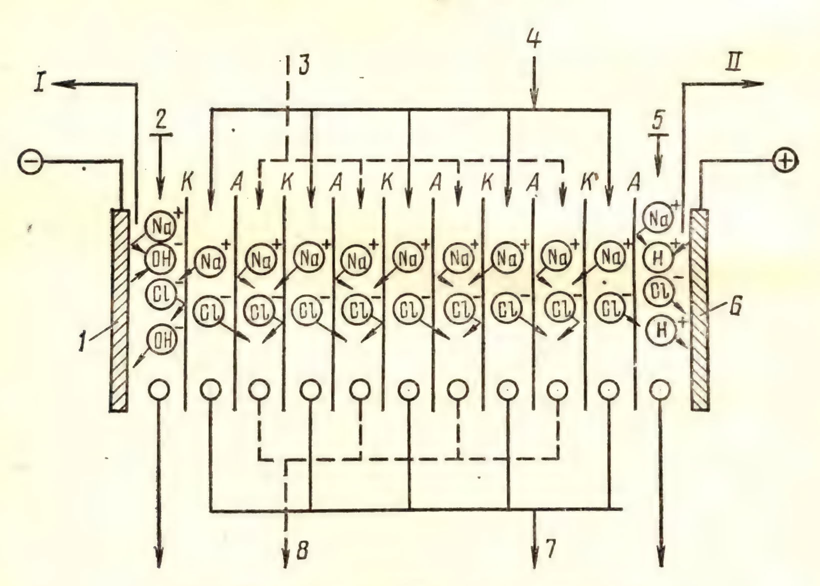


Рис. 82. Схема процесса электродиализа:

1 — катод; *2* — подача промывной воды в катодную камеру; *3, 4* — подача очищаемой воды в рассольные и опреснительные камеры; *5* — подача промывной воды в анодную камеру; *6* — анод; *7* — отвод обессоленной воды; *8* — отвод концентрированного рассола; *I* — выход водорода; *II* — выход кислорода и хлора

где $C_н$ и $C_к$ — солесодержание исходной и очищенной воды; $\eta_э$ — выход по току; F — напряжение на электродах; n — число парных камер в аппарате.

В формуле (VII.13) не учтен дополнительный расход энергии на преодоление сопротивлений, обратный перенос ионов и др. Недостаток электродиализа — значительный расход электроэнергии.

Ионообменный способ очистки сточных вод, содержащих растворенные примеси минерального и органического происхождения, получает все большее распространение, так как он позволяет регенерировать ценные вещества и глубоко очищать воду перед ее повторным использованием в оборотных системах водоснабжения. Ионообмен целесообразен как завершающая стадия доочистки и корректировки оборотной воды, а также для полного извлечения и утилизации таких токсичных веществ, как анилин, формальдегид, ртуть и др. Метод ионообмена и регенерации ионитов рассмотрен в гл. II.

Адсорбционный метод — один из наиболее доступных и эффективных способов глубокой очистки (доочистки) сточных вод от растворенных органических веществ. Применяя активные сорбенты, можно полностью очистить воду от органических примесей, даже при весьма малых их концентрациях, когда другие приемы очистки неэффективны.

Сорбентами могут служить мелкодисперсные вещества с развитой поверхностью — опилки, зола, торф, глины, коксовая мелочь. Наиболее эффективные сорбенты — активные угли различных марок. Адсорбцию производят перемешиванием очищаемой воды с сорбентами. Наиболее экономичны многоступенчатые установки с противоточным введением сорбента. Такие установки представляют собой каскад реакторов смешения (см. гл. IV и V). Расчет некоторых параметров противоточной сорбционной установки можно производить по следующим формулам: концентрация вещества в очищаемых сточных водах после n-й ступени C_n определяется по уравнению

$$C_n = \frac{K\dfrac{C_{сорб}}{L} - 1}{\left(K\dfrac{C_{сорб}}{L}\right)^{n+1} - 1}\, C_{исх}, \qquad \text{(VII.14)}$$

где $C_{сорб}$ — концентрация сорбента (в г/дм^3) в очищаемой сточной воде; L — количество сточной воды; n — число ступеней адсорбции; $K = a/C$, где a — удельная адсорбция; C — концентрация примесей, устанавливающаяся в воде после перемешивания с адсорбентом за время τ; $C_{исх}$ — начальная концентрация примесей.

Доза сорбента $C_{сорб_1}$, вводимого на каждой ступени установки,

$$C_{сорб1} = \frac{L}{K}\sqrt[n]{\frac{C_{исх}}{C_n} - 1}\,. \qquad \text{(VII.15)}$$

Доза сорбента $C_{сорб\,n}$, вводимого на последней ступени установки, определяется из уравнения

$$\alpha C_{сорб}^{n+1} - \beta C_{сорб} - \gamma = 0, \qquad \text{(VII.16)}$$

где $\alpha = \left(\frac{K}{L}\right)^{n+1}$; $\beta = \frac{KC_{исх}}{LC_{сорб_n}}$; $\gamma = \frac{C_{исх}}{C_{сорб_n}} - 1$;

число ступеней очистки n определяется по формуле

$$n = \frac{\lg\left[C_{исх}\left(K\frac{C_{сорб}}{L} - 1\right) + C_{сорб_n}\right] - \lg C_{сорб_n}}{\lg \frac{C_{сорб}}{L} K}. \qquad (VII.17)$$

Уравнение (VII.16) удобно решать графически. Для этого записывают

$$y = \alpha C_{сорб}^{n-1} - \beta C_{сорб} - \gamma \qquad (VII.18)$$

и, задаваясь различными значениями $C_{сорб}$, получают кривую, на которой находят искомое значение $C_{сорб}$ на пересечении с осью $C_{сорб}$.

Химические (реагентные) методы применяются главным образом для обезвреживания и удаления неорганических примесей. К реагентным методам относятся нейтрализация кислот и щелочей, переведение ионов в малорастворимые соединения, соосаждение неорганических веществ. Чаще всего применяется нейтрализация кислых стоков основаниями — едкими щелочами, известью, известняком, магнезитом, щелочными отходами. Наиболее широко применяется гидроксид кальция (гашеная известь). Одновременно с нейтрализацией происходит осаждение гидроксидов основных солей и карбонатов соответствующих металлов. Поэтому нейтрализация сопровождается отстаиванием, уплотнением и обезвоживанием полученных осадков. Химические методы очистки стоков характеризуются высокими расходными коэффициентами по реагентам и громоздкой аппаратурой, особенно отстойной. Помимо небольших экономических показателей недостатком реагентного метода является образование новых соединений — осадков, которые приходится направлять в накопители осадков и на шламовые площадки, т. е. дополнительно загрязнять почву и занимать земельные участки отвалами.

В особую группу химических методов следует выделить хлорирование и озонирование сточных вод, содержащих органические примеси, а также цианиды и дурно пахнущие неорганические вещества. Хлорирование и озонирование наиболее часто применяются для доочистки и обеззараживания питьевой воды на городских водопроводных станциях.

Биологическая очистка — крупномасштабный и наиболее распространенный способ очистки промышленных и хозяйственно-бытовых стоков. Метод основан на биологическом окислении органических и некоторых неорганических веществ в результате деятельности микроорганизмов, использующих примеси сточных вод как питательный субстрат, образуя при этом безвредные продукты окисления — воду, диоксид углерода, нитрат- и сульфат-ионы, а также биологическую массу (активный ил), включающую различные группы

бактерий. Характеристикой глубины распада органических соединений при биологической очистке служит соотношение БПК/ХПК. Чем глубже происходит биологическое окисление данной примеси, тем выше этот показатель. Удовлетворительно окисляются те вещества, для которых БПК/ХПК$\geqslant$0,6, например альдегиды, органические спирты, кислоты, анилины, этилацетат и др.

Биологическая очистка требует строгого соблюдения технологического режима, так как жизнедеятельность и достаточно высокий КПД микроорганизмов возможны только в определенных условиях — при температуре 30—40°С и pH 5,5—8,5, при нормировании концентрации веществ, оказывающих вредное действие на микроорганизмы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) отдельных веществ в смеси бытовых и сточных вод перед биологической очисткой (в мг/дм^3) следующие: фенол — 1000; формальдегид — 25; синтетические ПАВ (биологически разложимые) — 20—50; метанол — 5000; цианиды — 1,5; сульфиды — 1; ионы тяжелых металлов (Zn, Ni, Co) — 0,5—1; ртуть — 0,005; минеральные соли — не более 10 г/дм^3.

Некоторые органические вещества, например «биологически жесткие» ПАВ, не подвержены биологическому окислению, и их следует удалять перед биологической очисткой другими приемами, например адсорбцией. При концентрации примесей, превышающей ПДК биологической очистки, сточные воды соответственно разбавляют перед направлением их в очистную аппаратуру.

Существует два основных приема биологической очистки сточных вод — аэробный — при непрерывном притоке кислорода воздуха и анаэробный — в отсутствие кислорода. Универсален и повсеместно распространен а э р о б н ы й метод, позволяющий достигнуть максимальной скорости биологических очистительных процессов и максимальной эффективности обезвреживания примесей. Анаэробный метод используется как предварительная ступень перед аэробной очисткой для понижения концентрации органических примесей до ПДК. На анаэробную очистку направляют сточные воды с высокой концентрацией органических примесей; снижение их концентрации на этой ступени в 10—20 раз создает благоприятные условия для последующей аэробной очистки.

При аэробном методе показатели очистки (скорость окисления w, эффективность очистки η) зависят от температуры, pH, интенсивности перемешивания, концентрации кислорода в воде, содержания токсичных примесей и биогенных элементов (азот и фосфор), степени рециркуляции активного ила и др. Все эти факторы влияют на биологическую деятельность микроорганизмов, населяющих активный ил или биопленку. Активный ил или биопленка образуются в аэробных биологических процессах; эти образования включают различные группы микроорганизмов — аэробов, анаэробов, мезофилов, термофилов* и др. Оптимальные условия, отвечающие высокой биологи-

---

* Биологическая деятельность термофильных микроорганизмов наиболее активна при повышенной температуре — 30—40°С, а мезофильные микроорганизмы нуждаются в более низкой температуре — 10—20°С.

ческой активности микроорганизмов (аэробных и термофильных) и, следовательно, максимальной мощности очистных сооружений, — достаточное снабжение кислородом (аэрация) до содержания его в воде не менее 1 мг в 1 дм³ и температура около 40°С.

Перемешивание сточной воды с активным илом, обеспечивающее поддержание ила во взвешенном состоянии, и турбулизация смеси увеличивают скорость биохимического окисления; при перемешивании возрастает скорость лимитирующей стадии массообмена — доставки питательных веществ и кислорода к поверхности микробных клеток. Для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов при аэробной очистке необходимо достаточное количество биогенных элементов клеточного материала — азота и фосфора. Поэтому в сточные воды вводят биогенные добавки — сульфат и нитрат аммония, карбамид, суперфосфат. При совместной очистке промышленных и бытовых вод потребность в азоте и фосфоре частично или полностью покрывается за счет присутствия этих элементов в бытовых водах.

Аэробную биологическую очистку производят на земледельческих полях орошения, в биологических прудах, биофильтрах, аэротенках и других сооружениях.

Земледельческие поля орошения (ЗПО) — вид очистных сооружений, основанных на очищающих свойствах почвы и почвенной микрофлоры, воздействии воздуха, солнца и жизнедеятельности растений. Сточные воды после механической очистки поступают в накопители и биологические пруды, а затем — на орошение земледельческих полей.

Биологические пруды часто используют для очистки и доочистки сточных вод в комплексе с другими очистными сооружениями. Благодаря небольшой стоимости строительства и эксплуатации биологические пруды позволяют повысить эффективность и надежность всего комплекса очистки сточных вод. Пруды представляют собой каскад неглубоких (до 1 м) искусственных водоемов с естественной или принудительной аэрацией, через которые с очень малой скоростью протекает очищаемая вода. Органические примеси окисляются с помощью бактерий, а продукты распада усваиваются водными организмами — микроводорослями, водными растениями. Водоросли и планктон улучшают кислородный режим, интенсифицируют процесс окисления и нитрификации. Из-за малой скорости окисления органических примесей время пребывания сточных вод в прудах с естественной аэрацией составляет более 60 сут. В прудах с искусственной аэрацией (механической или пневматической) требуемая степень очистки стоков достигается за 1—3 сут. Однако время полного окисления примесей составляет 10—20 сут. Скорость движения сточных вод в прудах с искусственной аэрацией около 0,1 м/с, и такие пруды имеют значительно меньший объем, чем естественные.

Биологические фильтры (рис. 83) представляют собой резервуары, загруженные фильтрующим материалом (насадка), на поверхности которого образуется биопленка, состоящая из микроорганизмов, простейших водорослей и др. Насадкой биофильтров служат прочные пористые материалы — шлаки, щебень, кокс, керам-

зит, блоки из пластмасс. Биологическая пленка адсорбирует, а затем окисляет растворенные и взвешенные органические вещества сточной воды, непрерывно протекающей через загрузку фильтра. Биофильтры работают при режиме идеального вытеснения по очищаемой воде. В высокозагруженных биофильтрах и в аэрофильтрах очищаемая вода

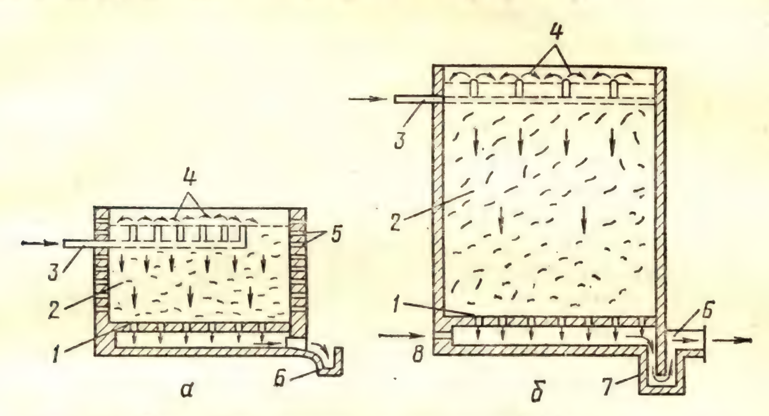


Рис. 83. Схема биофильтров с естественной (*а*) и принудительной (*б*) аэрацией

1 — опорная решетка; *2* — загрузка фильтра; *3* — трубы для подачи сточной воды; *4* — водораспределительные устройства; *5* — воздухопроницаемые стенки фильтра; *6* — лоток для отвода очищенной воды; *7* — гидрозатвор; *8* — трубы для подвода воздуха

многократно циркулирует через реактор и применяется искусственная аэрация с помощью вентиляторов. На рис. 84 приведена схема установки биофильтра с различными направлениями рециркуляции сточной воды. Рециркуляция необходима не только для повышения степени очистки воды, но и для интенсивного вымывания отработанной биопленки (продуктов разложения) с поверхности насадки фильтра.

Эффективность биофильтров зависит от нагрузки по БПК (в мг/дм^3 на 1 м^3 биофильтра), параметров насадки, скорости протекания воды, равномерности распределения сточных вод по загрузке фильтра, температуры стоков и окружающего воздуха, интенсивности аэрации и др. Обычно остаточное БПК после биофильтров составляет 10—25 мг/дм^3 (при БПК перед очисткой 150—1500 мг/дм^3). Интенсивность работы аэрофильтров ~10 м^3/(сут · м^2), а удельная нагрузка по БПК составляет ~ 2200—2500 мг/дм^3 на 1 м^3 загруз-

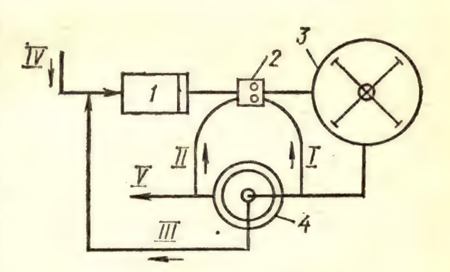


Рис. 84. Схема установки биофильтра с циркуляцией сточных вод:

1 — первичный отстойник; *2* — насос; *3* — биофильтр; *4* — вторичный отстойник; *I, II, III* — рециркуляция сточной воды; *IV* — сточная вода на очистку; *V* — очищенная сточная вода

ки фильтра. Производительность биофильтров диаметром 6—30 м составляет соответственно 1000—40 000 м³/сут очищаемых сточных вод. Биофильтры принадлежат к трудно регулируемым реакторам и чаще всего используются как вспомогательная ступень очистки в комплексе с другими биологическими сооружениями — биологическими прудами и аэротенками.

Аэротенки — высокопроизводительные и сравнительно легко управляемые реакторы для биологической очистки сточных вод, обладающие сравнительно высокой интенсивностью и окислительной мощностью.* Это железобетонные резервуары с непрерывно протекающей сточной водой, во всем объеме которой развиваются микроорганизмы (активный ил). В аэротенк непрерывно подается и равномерно распределяется воздух, для диспергирования которого применяются различные устройства — перфорированные (фильтровальные) пластины, дырчатые трубки, форсунки, аэраторы со съемными диффузорами из пористого пластика. Системы аэрации предназначены для снабжения реакционной смеси воздухом, а также для поддержания активного ила во взвешенном состоянии. Концентрация кислорода, растворенного в реакционной среде, должна быть не менее 2 г/м³. Применяются аэротенки с пневматической, пневмомеханической, механической и эжекционной системами аэрации и перемешивания.

Аэротенки, работающие при режиме идеального вытеснения по очищаемой воде (рис. 85), представляют собой соединенные между собой коридоры, оборудованные системой аэрации. Как в любом реакторе вытеснения, в аэротенке-вытеснителе все параметры процесса меняются по длине реактора, потребление кислорода неравномерно и для наилучшего развития и КПД микроорганизмов требуется создавать различные условия (например, различную интенсивность аэрации) на каждой ступени. Длина коридоров 20—100 м, а их рабочая глубина — 3,5 м.

Аэротенки-смесители (рис. 86), работающие при режиме, близком к полному смешению, — сооружения с пневматической или механической аэрацией; поступающая в реактор сточная вода мгновенно перемешивается со всей массой жидкости и активного ила. В аэротенке-смесителе концентрация органических примесей и растворенного кислорода одинакова во всем объеме реактора, и потребление субстрата бактериями также происходит равномерно. Таким образом,

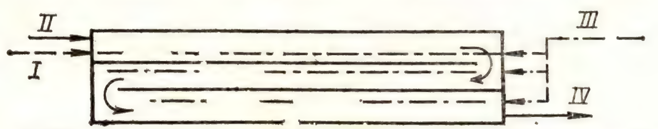


Рис. 85. Схема коридорного аэротенка идеального вытеснения:

I — возвратный активный ил; II — очищаемая сточная вода; III — воздух; IV — иловая смесь в отстойник

* Под окислительной мощностью понимают количество кислорода, которое может быть перенесено за сутки 1 м³ биопленки или активного ила.

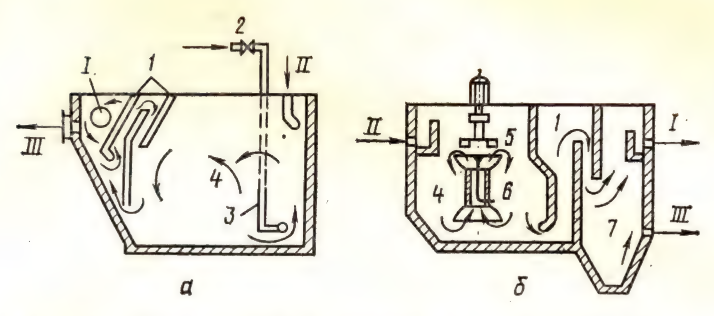


Рис. 86. Схема аэротенков-смесителей с пневматической аэрацией (*а*) и с механической аэрацией (*б*):

1 — отделение дегазации; *2* — трубопровод для подачи сжатого воздуха; *3* — пневматический аэратор; *4* — зона аэрации; *5* — механический аэратор; *6* — стабилизатор потока; *7* — зона отстаивания; *I* — выход очищенной воды; *II* — сточные воды на очистку; *III* — отвод избыточного ила

аэротенк-смеситель работает при постоянных условиях и высоких нагрузках, но остаточная концентрация примесей в очищаемой воде выше, чем в аэротенках-вытеснителях.

В условиях биологической очистки, как правило, комбинируют аэротенки разных типов — вытеснители, смесители и отстойную аппаратуру. Очистку обычно проводят в несколько ступеней. Аэротенки-смесители целесообразны на первой ступени очистки для быстрого окисления основной массы примесей и облегчения работы последующих очистных реакторов.

Производительность установок достигает нескольких сотен кубических метров в сутки и обеспечивает высокую степень очистки по БПК. Скорость биологических окислительных процессов и, следовательно, интенсивность реакторов невелики; одна из наиболее медленных стадий очистки в аэротенках — растворение кислорода воздуха в воде. Для интенсификации биологической очистки начали применять аэрирование сточных вод кислородом в герметически закрытых аэротенках (окситенках). Этот прием позволяет повысить окислительную мощность аэротенков до 5 кг/(м^3 · сут).

При биологической очистке происходит непрерывный прирост биологической массы, в частности активного ила аэротенков. Избыточный активный ил, а также осадки из отстойников подают в уплотнители и затем на обезвоживание и сушку. Подсушенные осадки либо сжигают, либо используют как удобрение в сельском хозяйстве. При использовании в качестве удобрения осадки и активный ил проходят санитарно-гигиеническое обеззараживание химическими реагентами, термическими или радиационными методами (на установках с ускорителями электронов). После обезвоживания и обеззараживания осадки из отстойников представляют собой высокоценные органо-минеральные удобрения; обезвреженный активный ил можно использовать также как кормовой концентрат для сельскохозяйственных животных.

Биологический метод очистки сточных вод получил широкое распространение благодаря возможности полного окисления и обезвреживания многих примесей, в том числе токсичных, простому аппаратурному оформлению, сравнительно небольшим эксплуатационным расходам. Недостаток метода — малая скорость биологических окислительных процессов, для завершения которых необходимы большие объемы очистных сооружений.

Термический способ обезвреживания сточных вод заключается в полном окислении (сжигании) органических примесей с образованием CO_2, H_2O, N_2 и зольного остатка. «Огневой метод» применяется для небольших объемов сточных вод, содержащих особо токсичные примеси, при извлечении ценных растворенных минеральных примесей или для горючих отходов, которые могут быть использованы как топливо. Сточная вода вводится в распыленном виде в печь, где приходит в соприкосновение с продуктами горения топлива; вода испаряется, органические примеси сгорают, а минеральные образуют твердый или расплавленный остаток, который выводится из печи. Для огневого метода наиболее эффективны циклонные печи или печи КС. Недостаток метода — большой расход топлива на испарение воды и большой объем печей.

Метод жидкофазного окисления (мокрого сжигания) состоит в окислении органических примесей сточных вод кислородом воздуха под давлением 15 МПа и при 350°С. При этих условиях увеличиваются растворимость кислорода в воде и скорость окислительных процессов. При достаточно высоком содержании органических загрязнений (более 6%) теплоты, выделяющейся при их

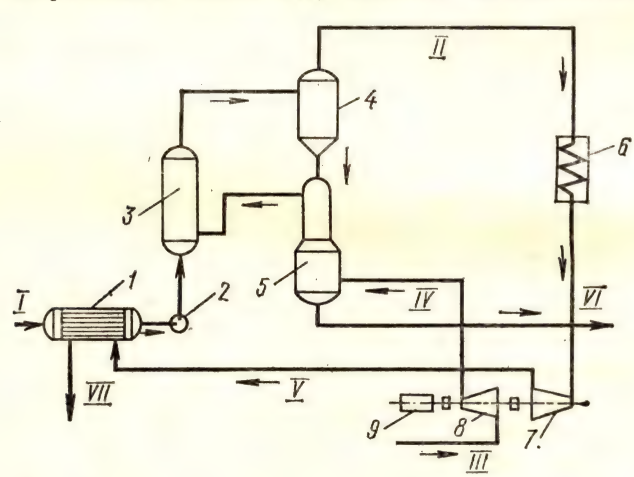


Рис. 87. Схема мокрого сжигания сульфитных щелоков:

1 — теплообменник; *2* — насос; *3* — реактор мокрого сжигания; *4* — сепаратор; *5* — сгуститель; *6* — перегреватель; *7* — турбина; *8* — компрессор; *9* — генератор; *I* — сульфитные щелока; *II* — парогазовая смесь; *III* — воздух; *IV* — сжатый воздух; *V* — отходящий газ; *VI* — сточные воды без органических примесей; *VII* — конденсат

окислении, достаточно для поддержания температуры на заданном уровне. В таких условиях сточная вода служит топливом, т. е. возможно не только самообеспечение установки энергией, но и использование избыточной энергии на других объектах.

На рис. 87 показана энерготехнологическая схема мокрого сжигания отработанных сульфитных щелоков целлюлозно-бумажного производства, содержащих 6—8% органических веществ. Сточные воды, нагретые до 150°С в теплообменнике, вводятся в реактор типа автоклава, куда компрессором подается сжатый воздух. В реакторе происходит полное окисление органических веществ до CO_2 и H_2O. Парогазовая смесь высокого давления проходит циклоны и паропреобразователи. В циклонах отделяется зола; в паропреобразователях образуется вторичный пар, используемый в паровых турбинах, и конденсат, отделяемый в сепараторах жидкости и вновь направляемый в парообразователи. Теплота парогазовой смеси превращается с помощью паровых турбин в работу, которая передается компрессорам и другим машинам.

В СССР сульфитные щелока целлюлозно-бумажного производства обычно не сжигают, а перерабатывают на спирты и другие органические продукты; стоки спиртовых заводов («барду») направляют на биологическую очистку. Термические методы неэкономичны, особенно при больших объемах стоков; их применение лимитируется составом стоков и целесообразно лишь при содержании более 6% токсичных органических примесей, удаление которых другими методами затруднительно, например при наличии биологически неразлагаемых органических веществ.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Методами химической технологии производят многие вещества и материалы, имеющие важное народнохозяйственное значение. К ним относятся: моторное топливо, кокс и десятки тысяч других продуктов переработки ископаемого топлива; черные и цветные металлы, а также сотни материалов, получаемых при переработке руд; многие строительные и конструкционные материалы; целлюлоза, скипидар, спирты и другие продукты лесохимической промышленности. Десятки тысяч материалов выпускает собственно химическая промышленность, объединяющая производства неорганических кислот, гидроксидов, солей, оксидов, продуктов органического синтеза и высокомолекулярных соединений, в том числе синтетических смол, пластмасс, химических волокон, каучуков, резин, лаков и клеев.

В ряде отраслей промышленности применяется продукция химической и нефтеперерабатывающей промышленности, а также методы химической технологии, т. е. происходит химизация народного хозяйства. Методы химической технологии широко используются в производстве пищевых продуктов, текстиля, лекарственных препаратов и обуви.

В качестве конкретных примеров химических производств приведены наиболее важные для народного хозяйства и перспективные в развитии.

ГЛАВА VIII
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТОПЛИВА

1. Общие сведения о топливе

Топливо — это природные или искусственные горючие органические вещества, служащие источником энергии и сырьем для промышленности, в первую очередь для химической промышленности. Все виды топлива по агрегатному состоянию делят на твердое, жидкое и газообразное, а по происхождению — на природное (естественное) и искусственное (см. табл. 5). Искусственное топливо получают различными приемами переработки естественного.

Таблица 5

Классификация топлива

Агрегатное состояние	Происхождение	
	естественное топливо	искусственное топливо
Твердое	Древесина, торф, бурый уголь, каменный уголь, горючие сланцы	Полукокс, кокс, древесный уголь, пылевидное и брикетированное твердое топливо
Жидкое	Нефть	Бензин, керосин, лигроин, соляровое масло, газойль, мазут, каменноугольная смола и ее фракции и др.
Газообразное	Природный газ газовых месторождений, попутный газ нефтедобычи	Коксовый газ, газ полукоксования, генераторные газы, газы переработки нефти и др.

В будущем предполагается применять водород в качестве моторного и энергетического топлива и метанол — в качестве моторного топлива.

Основные энергетические характеристики топлива: его теплота сгорания и энергоемкость. Теплота сгорания — это количество теплоты, которое получается при сжигании единицы массы или объема топлива. Энергоемкость представляет собой количество потенциальной тепловой энергии, заключенной в единице объема топлива, и измеряется, как объем топлива (в м^3), отвечающий 1 т условного топлива, теплота сгорания которого составляет 29 274 кДж/кг (7000 ккал/кг).

Твердое и жидкое топливо содержит органическую горючую массу и минеральную негорючую часть. Основные элементы органической части топлива — углерод, водород и кислород. Кроме того, в органической части топлива может содержаться азот, сера и другие элементы. В минеральную часть топлива входят влага и неорганические соединения — силикаты, фосфаты, сульфиды, сульфаты металлов — кальция, железа, алюминия, калия, натрия и др. При сжигании твердого топлива минеральные вещества переходят главным образом в оксиды металлов, которые остаются в твердом остатке горения — золе. Сера, содержащаяся в топливе в виде сульфидов и органических соединений, при горении окисляется, образуя диоксид серы, переходящий в газообразные продукты горения; сульфатная сера остается в золе. Элементарный состав топлива можно представить следующим образом:

$$C + H + O + N + S + W + Z$$

где C, H, O, N, S — массовая доля данных элементов в топливе, %; W — содержание влаги, %; Z — содержание золы, %.

Содержание отдельных элементов обычно пересчитывают на безводную и беззольную массу по формуле

$$y = y' \frac{100}{100 - (W + Z)}, \qquad (VIII.1)$$

где y — содержание элемента в горючей массе топлива, %; y' — содержание того же элемента в воздушно-сухой лабораторной пробе, %.

Если всю серу отнести к минеральным примесям, то более точной формулой расчета состава горючей массы служит

$$y = y' \frac{100}{100 - (W + Z + S)}. \qquad (VIII.2)$$

Содержание общей влаги в рабочем топливе $W_р$ можно определить по формуле

$$W_р = W_р^{вн} + W_л \frac{100 - W_р^{вн}}{100}, \qquad (VIII.3)$$

где $W_р^{вн}$ — содержание в рабочем топливе внешней влаги, удаляемой при доведении пробы до воздушно-сухого состояния; $W_л$ — содержание влаги в воздушно-сухой лабораторной пробе.

Влага и минеральные вещества (балласт) снижают энергетические показатели топлива, повышают стоимость транспортировки твердого топлива и усложняют технологию переработки. Наиболее нежелательная примесь топлива — это сера, которая, переходя в газообразные продукты горения в виде агрессивного, токсичного соединения — диоксида серы, наносит огромный ущерб живой природе, а также зданиям и сооружениям (см. гл. VII).

При нагревании топлива без доступа воздуха (пиролиз) образуются газообразные и жидкие продукты, находящиеся в продуктах пиролиза в виде паров. Эта парогазовая смесь, содержащая также вла-

Таблица 6

Примерный состав некоторых природных топлив

Топливо	Органическая масса, %			Влага, %	Зола, %	S, %	Выход летучих, %	Плотность, кг/дм³	Теплота сгорания, МДж/кг	Энергоемкость, м³/т
	C	H	O+N							
Торф	59	6,0	35	25	4,5	0,4	70	0,5	24	4,0
Бурый уголь	70	5,5	24,5	⩽50	4,0	2—3	45—55	1,3	26	3,0
Каменный уголь	82	5,0	13,0	3—8	6,0	2—6	8—50	1,5	34	1,3
Антрацит	95	2,0	3,0	1—1,5	6,0	1—2	8,0	1,3	34	1,1
Горючие сланцы	75	10,0	13,0	10—15	30—60	1,5—11	30—65	—	25—34	2,9
Нефть	83—87	12—14	0,2—0,3	—	0,1—0,5	0,1—7,0	—	0,939	46	0,79

гу топлива, называется летучими веществами, выход которых (в % от массы рабочего топлива) определяется по формуле

$$V_р = V_л \frac{100 - W_р}{100 - W_л}, \qquad (VIII.4)$$

где $V_л$ — выход летучих веществ в лабораторной пробе.

Примерный элементарный состав и характеристика различных видов топлива приведены в табл. 6.

Добыча жидкого и газоообразного топлива обходится во много раз дешевле, чем твердого, и сжигание различных видов жидкого топлива и газа в форсунках и горелках осуществляется технологически много проще, чем сжигание твердого топлива в различных топках. Поэтому были разработаны способы получения из твердого топлива жидкого и газообразного. Сжигание топлива обеспечивает энергией тепловые электростанции, промышленные предприятия, транспорт, быт. Но есть и другая область применения топлива: различные виды природного и искусственного топлива служат сырьем химической промышленности и смежных отраслей.

2. Современное состояние и перспективы энергетической проблемы

В конце 70-х годов около 20% добычи природного топлива (уголь, нефть, газ) шло на производство электроэнергии, а остальная часть примерно в равных долях расходовалась на теплофикацию, транспорт и промышленные технологические процессы (химические, металлургические и др.). Потребление топлива, особенно газообразного и жидкого, наиболее энергоемких и удобных в добыче, транспорте и в эксплуатации, растет быстрыми темпами. Расход природных энергоресурсов соответствует развитию энергетики, промышленности, увеличению численности населения. Если взять данные по производству электроэнергии, потребление которой растет особенно быстро, то в среднем по всей земле оно удваивается каждое десятилетие. В наиболее развитых странах эти темпы еще выше, например в Японии потребление электроэнергии растет на 15% ежегодно. При столь высоких темпах потребления электроэнергии (не забывая также о других потребителях топлива) в отдельных странах мира природное топливо, в особенности газообразное и жидкое, стало дефицитным и произошло резкое повышение цен на нефть и природный газ. Эти виды топлива сосредоточены лишь в нескольких нефтедобывающих странах, причем при столь интенсивной добыче запасы нефти и природного газа постепенно сокращаются и вскоре могут оказаться близкими к истощению.

Запасы твердого топлива распределены более равномерно; оно имеется во многих странах мира и мощность этих запасов на несколько порядков выше, чем нефти и природного газа. Сведения о мировых запасах топлива приведены в табл. 7.

В Советском Союзе имеются громадные ресурсы ископаемого топлива, в особенности бурых и каменных углей, а также горючих слан-

Таблица 7

Ориентировочные данные о мировых запасах ископаемого топлива в стандартных мировых единицах*

Страна или регион	Нефть	Газ	Уголь
Северная Америка	1,17	1,34	87,86
Остальная Америка	1,42	0,47	0
Западная Европа	0,33	0,75	16,74
Япония	0,00	0,00	0,00
Страны СЭВ	1,97	2,68	301,25
Ближний Восток	11,00	2,01	0,00
Китай	0,50	0,08	96,23
Южная Азия	0,33	0,21	8,37
Остальные развивающиеся страны	0,04	0,21	12,55

* Таблица составлена по данным Международного института прикладных системных анализов, где для оценки энергетических ресурсов принята единица измерения $0{,}25 \cdot 10^{18}$ ккал$=1{,}05 \times \times 10^{18}$ кДж.

цев. Однако только 20% природных топливных ресурсов приходится на долю европейской части СССР, где сосредоточено около 75% потребителей электроэнергии; поэтому необходимо транспортировать электроэнергию и топливо (для теплофикации, транспорта и технологических процессов) из восточных районов.

Начиная с середины XX столетия и до наших дней топливный баланс во всем мире претерпевал значительные изменения (рис. 88). Примерно до 40—50-х годов основным видом топлива и энергетическим фундаментом промышленности был каменный уголь. Однако в последние 30—40 лет твердое топливо оказалось неконкурентоспособным по сравнению с транспортабельным и более дешевым природным жидким и газообразным топливом. В эти же годы быстрыми темпами развивалась химическая промышленность, потребляющая нефть и природный газ как основное сырье. И энергетика и технология ориентировались почти исключительно на нефть и природный газ, добыча которых начала возрастать темпами, не соответствующими запасам.

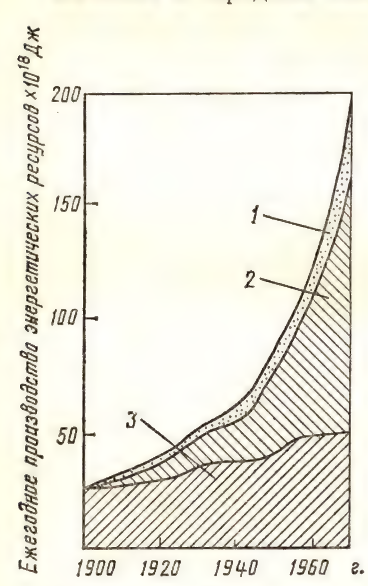


Рис. 88. Изменения в мировом использовании топливных ресурсов в XX в.:

1 — природный газ; 2 — нефть; 3 — твердое топливо

Добыча каменного угля в этот период шла пониженными темпами (см. рис. 88). К началу 70-х годов доля угля в топливном балансе была не более 25% (75% приходилось на долю

нефти и газа), а в 1920 г. уголь обеспечивал около 80% мирового потребления энергии. В 70-х годах нашего столетия в мире появились первые признаки энергетического кризиса, выразившегося в резком повышении цен на нефть и природный газ (за десятилетие цены на нефть возросли примерно в 10 раз). Поэтому появилась срочная необходимость изыскания и освоения источников энергии, могущих заменить нефть и природный газ.

В ряде стран, в том числе в Советском Союзе, перестройка энергетики должна пойти по двум основным направлениям — увеличение масштабов потребления твердого топлива (угля) и широкое развитие атомной энергетики. Другие источники энергии — солнечная, гидравлическая, ветра, теплота земных недр и др. могут применяться для решения местных задач энергоснабжения, например использование солнечной энергии в Среднеазиатских республиках.

Рост потребления твердого топлива в СССР пойдет за счет использования мощных запасов дешевого низкосортного угля в малонаселенных восточных районах — в первую очередь углей Канско-Ачинского и Экибастузского бассейнов.

Сжигание угля в топках электростанций приводит к загрязнению атмосферы диоксидами серы и углерода, золой и др. (см. гл. VII). Поэтому прямое сжигание угля, видимо, будет производиться в основном на электростанциях малонаселенных районов Канско-Ачинского, Экибастузского (или других) комплексов, откуда электроэнергия будет передаваться в другие районы страны. Наряду с этим должны широко развиваться методы глубокой технологической переработки низкосортных углей в ценное и транспортабельное жидкое и газообразное топливо и в химическое сырье. Высокотемпературной переработкой углей (см. с. 206 и сл.) получают искусственное жидкое и газообразное топливо для транспорта, смазочные масла и углеводородное сырье для промышленности. Необходимая теплота будет доставляться за счет частичного сжигания угля или комбинированием углехимических предприятий с атомными станциями.

Наиболее реальная альтернатива нефти и природному газу — это широкое использование атомной энергии для производства электроэнергии, теплофикации и технологических целей. В СССР развитие атомной энергетики должно идти по пути сочетания реакторов на медленных нейтронах, потребляющих уран-235 или плутоний, с реакторами-размножителями на быстрых нейтронах, использующими уран-238, в которых нарабатывается новое ядерное горючее — плутоний-239. В таких системах ядерное горючее отдает в 20—30 раз больше энергии, чем в обычных атомных реакторах на уране-235, запасы которого ограничены.

При широком развитии атомной энергетики появляется возможность использовать теплоту отходящих газов атомных реакторов (с температурой 900—1000°С) для технологических процессов, например для крупномасштабного производства водорода и синтез-газа (смесей CO и H_2). Водород — промежуточный продукт, который может применяться как энергоноситель и как химическое сырье.

Водород и продукты его переработки (метанол) в перспективе послужат оптимальным топливом для транспорта и быта (см. с. 222).

В атомных реакторах не расходуется атмосферный кислород. Они не загрязняют атмосферу продуктами сгорания (SO_2, CO_2, зола и др.). На современных атомных электростанциях практически полностью отсутствуют выбросы радиоактивных веществ, и концентрация радиоактивных аэрозолей в зоне АЭС (радиусом 50 км) не превышает фоновых значений.

Развитие угольной и ядерной энергетики дает возможность в будущем прекратить потребление нефти и природного газа в энергетических целях и полностью передать нефть и газ в сферу промышленности как химическое сырье для получения традиционной химической продукции, а также для синтеза белков и жиров.

При современном состоянии энергетической проблемы большое значение приобретает химическая энерготехнология, т. е. организация крупномасштабных химико-технологических процессов, в которых с максимальной полнотой используется энергия промышленных химических реакций, в первую очередь теплота реакций. В энерготехнологических установках химические и энергетические параметры взаимосвязаны, и химические реакторы одновременно выполняют функции энергетических устройств, в частности вырабатывают водяной пар. Энерготехнологические системы реализуются на базе крупнотоннажных установок синтеза аммиака, производства серной, азотной кислот и др. (см. с. 241).

3. Химическая переработка твердого топлива

Методы переработки твердого топлива основаны на гетерогенных, главным образом некаталитических процессах в системах Т — Г, Т — Ж — Г и многофазных, осуществляемых при высоких температурах. При нагревании в различных условиях каменный уголь и другие виды твердого топлива претерпевают сложные изменения, ведущие к образованию новых твердых, жидких и газообразных продуктов. Методы высокотемпературной (пирогенетической) переработки твердого топлива можно разделить на три основных направления: пиролиз, газификация и гидрогенизация.

Пиролиз — это нагревание топлива в закрытых реакторах без доступа воздуха, сопровождаемое глубокими деструктивными, химическими превращениями компонентов топлива. Химические превращения при пиролизе — это в основном расщепление крупных молекул и вторичные превращения продуктов расщепления — их полимеризация, конденсация, деалкилирование, ароматизация и др. В зависимости от назначения получаемых продуктов, пиролиз проводят в различных интервалах температур. Низкотемпературный пиролиз, называемый полукоксованием, осуществляют при нагреве топлива до конечной температуры 500—580°С, а высокотемпературный пиролиз, называемый коксованием, — при нагревании до 900 — 1050°С. Существует и промежуточный процесс — сред-

нетемпературное коксование при нагревании топлива до конечной температуры 700—800°С.

Газификация — это превращение органической части твердого топлива в горючие газы путем неполного окисления воздухом, водяным паром или их смесями в газогенераторах при температуре около 1000°С. Высокая температура в газогенераторе достигается за счет экзотермических реакций компонентов дутья с топливом.

Гидрогенизация (гидрирование) — это обработка топлива водородом при высоких температурах и давлении в присутствии катализаторов; при гидрогенизации происходит превращение исходного топлива в новые жидкие, газообразные и твердые продукты, обогащенные водородом.

Поскольку в мировом топливном балансе повышается роль твердого топлива, то во всем мире разрабатывают методы (а также происходит возрождение прежних методов на новой основе) получения из углей и сланцев дешевого жидкого и газообразного топлива, а также химического сырья.

Коксование. Метод переработки каменных углей нагреванием без доступа воздуха до 900 —1050°С в коксовых печах называется коксованием. Первичными продуктами коксования являются твердый остаток — кокс и летучие вещества — коксовый газ. Сырьем для коксования служат коксующиеся угли, способные при 350—400°С переходить в пластичное состояние и дающие прочный и пористый металлургический кокс. Для коксования применяют смеси (шихты) составленные не только из коксующихся углей, но и из углей других марок. Использование шихты позволяет расширить сырьевую базу коксовой промышленности.

По масштабам производства коксование занимает первое место среди существующих методов переработки топлива. Масштабы коксования определяются мощностью черной металлургии — выплавкой чугуна, потребляющей около 80% кокса, и литейным производством.

Коксование — производство, основанное на полном комплексном использовании всех компонентов сырья — каменного угля. Коксохимическая промышленность одновременно с коксом вырабатывает сотни химических продуктов, полупродуктов и мономеров — сырье химической промышленности. Из коксуемой шихты получается в среднем (в %): кокса — 65—80; смолы — 3—5; сырого бензола 1—1,1; сульфата аммония — 1—1,2; коксового газа — 15—18 (310—340 м^3 на 1 т сухой шихты).

Кокс — твердое пористое вещество (пористость около 50%), свойства которого определяются требованиями металлургии, в первую очередь условиями работы доменных печей. Помимо пористости кокс должен обладать высокой механической прочностью, теплотой сгорания не менее 31 400 кДж/кг. Ситовой состав кокса должен быть в пределах 25—80 мм в поперечнике.

Прямой коксовой газ, выходящий из коксовой печи, содержит неконденсирующиеся газы, пары каменноугольной смолы, бензольных углеводородов и воды. После конденсации смолы, бензольных углеводородов, воды и абсорбции аммиака получается

Обратный коксовый газ состава (объемные доли в %): H_2 —54—59; CH_4—23—28; CO—5,0—7,0; N_2—3—5; C_mH_n—2—3; CO_2—1,5—2,5; O_2—0,3—0,8. Теплота сгорания обратного коксового газа — 16 700 — 17 200 кДж/м³. Он применяется как топливо, главным образом для обогрева коксовых и доменных печей, а также как химическое сырье (после разделения на фракции — водородную, метановую, этиленовую и другие методом глубокого охлаждения).

Смола коксования, конденсирующаяся при охлаждении прямого коксового газа, содержит до 1000 индивидуальных химических соединений, из которых удалось выделить около 300. Смолу коксования разделяют на фракции, из которых затем выделяют индивидуальные вещества или их смеси (масла).

Сырой бензол — сложная смесь паров легких ароматических углеводородов, которая не конденсируется из прямого коксового газа вместе со смолой, а извлекается поглощением маслами.

Коксовые печи — высокотемпературные реакторы камерного типа. Коксовая печь представляет собой батарею камер (70 и более) периодического действия, объединенных общей кладкой и связанных общими механизмами для разгрузки шихты и выгрузки кокса, регенераторами и др. Коксование — высотемпературный эндотермический процесс, требующий непрерывного подвода теплоты и высокой температуры теплоносителя. Основным фактором, определяющим протекание процесса коксования, является повышение температуры, которое необходимо для нагрева шихты до температуры сухой перегонки и проведения эндотермических реакций коксования. Предел повышения температуры ограничивается рядом факторов, среди которых следует указать на снижение выхода смолы и сырого бензола, изменение состава продуктов коксования, нарушение прочности огнеупорных материалов, используемых для кладки коксовых печей.

Коксовые печи относятся к печам косвенного нагрева: в них теплота к коксуемому углю от греющих газов передается через стенку. Коксовая печь, или батарея (рис. 89), состоит из параллельно работающих камер, представляющих собой длинные, узкие каналы прямоугольного сечения, выложенные из огнеупорного кирпича. Каждая камера имеет переднюю и заднюю съемные двери (на чертеже не показаны), которые в момент загрузки камеры плотно закрыты. В своде камеры находятся загрузочные люки, которые открыты при загрузке угля и закрыты в период коксования. Уголь в камере нагревается через стенки камеры дымовыми газами, проходящими по обогревательным простенкам, находящимся между камерами. Горячие дымовые газы образуются при сжигании доменного, обратного коксового или, реже, генераторного газов. Теплота дымовых газов, выходящих из обогревательного простенка, используется в регенераторах для нагрева воздуха и газообразного топлива, идущих на обогрев коксовых печей, благодаря чему увеличивается тепловой КПД печи. При работе коксовой камеры следует обеспечить равномерность прогрева угольной загрузки. Для этого необходимо равномерно распределить греющие газы в обогревательном простенке и правильно выбрать габариты камеры. Равномерное распределение греющих газов достигается раз-

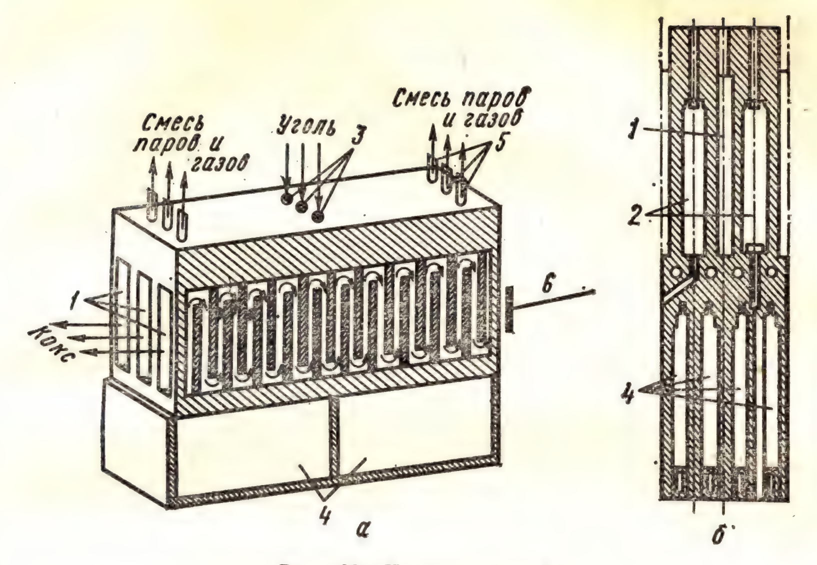


Рис. 89. Коксовая печь:

а — разрез по обогревательному простенку; *б* — поперечный разрез камеры; 1 — камера; 2 — обогревательный простенок; 3 — загрузочные люки; 4 — регенераторы; 5 — стояки; 6 — коксовыталкиватель

делением обогревательных простенков вертикальными перегородками на ряд каналов, называемых вертикалами. При установившемся режиме количество теплоты Q, переданное за единицу времени, в печах косвенного нагрева определяется по уравнению

$$Q = k_т F \Delta t, \qquad \text{(VIII.5)}$$

где $k_т$ — коэффициент теплопередачи, кДж/(м² · град · ч); F — поверхность теплопередачи, м²; Δt — разность между температурой греющего газа в обогревательном канале $t_к$ и температурой угольной загрузки $t_у$. Коэффициент теплопередачи равен

$$k_т = 1/[(1/\alpha_1) + (\delta_1/\lambda_1) + (\delta_2/\lambda_2) + (1/\alpha_2)], \qquad \text{(VIII.6)}$$

где α_1 и α_2 — коэффициенты теплоотдачи соответственно от греющих газов к стенке печи и от стенки к угольной шихте, кДж/(м² · град · ч); δ_1 — толщина стенки, м; δ_2 — половина толщины угольной загрузки, м; λ_1, λ_2 — соответственно коэффициенты теплопроводности стенки и угольной загрузки, кДж/(м² · град · ч).

Для увеличения коэффициента теплопередачи, помимо обычных приемов повышения α_1 и α_2, уменьшают толщину стенки камеры и слоя угля. Обычно толщина стенки, выполненной из динасового кирпича, около 0,1 м, а ширина камеры принимается равной 400—410 мм. Поверхность теплопередачи F зависит от размеров камеры. Длина камеры ограничивается статической прочностью простенков, трудностью удаления выталкивателя и планирной штанги (приспособление для разравнивания шихты), сложностью равномерного распре-

деления газов в обогревательном простенке. Длина камеры примерно 14 м. Высота камеры выбирается такой, чтобы обеспечить ее равномерный обогрев. С этой точки зрения удовлетворительные результаты получаются при высоте камеры около 4,3 м. Так как коксовая камера представляет собой реактор периодического действия, то температура угольной загрузки изменяется во времени. В связи с этим

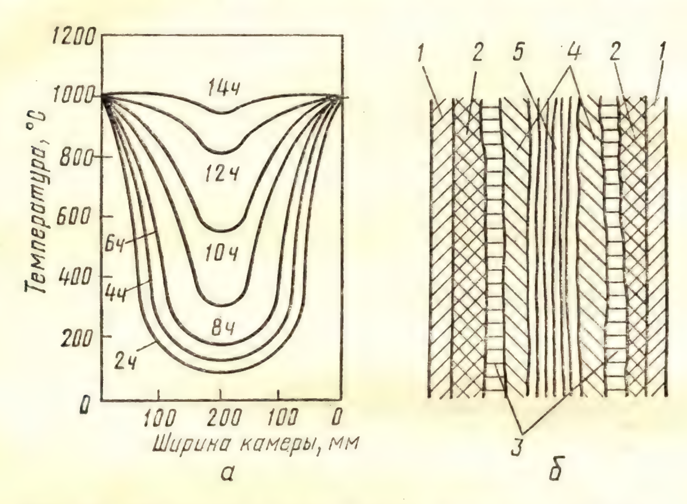


Рис. 90. Изохроны распределения температур по ширине камеры с шихтой (*а*) и разрез камеры с шихтой (*б*):

1 — стенки камеры; 2 — кокс; 3 — полукокс; 4 — уголь в пластическом состоянии; 5 — неизмененная шихта

разность температур между греющим газом в обогревательном канале $t_к$ и угольной шихты $t_у$ также изменяется во времени: $\Delta t = t_к - t_у$. Сразу после загрузки камеры шихтой $t_у$ мало, следовательно, значение Δt велико и поэтому в единицу времени в холодную шихту поступает большое количество теплоты и уголь у стенок камеры начинает коксоваться. Однако средние слои шихты остаются холодными. По мере увеличения $t_у$ уменьшается количество теплоты, передаваемого в единицу времени, но постепенно повышается температура по сечению камеры. На рис. 90, *а* показаны изохроны (линии постоянного времени) распределения температур по ширине загрузки камеры. Если рассматривать состояние материала в камере во время периода коксования, то видно (рис. 90, *б*), что у стенок находится слой образовавшегося кокса; далее по мере снижения температуры от стенок к оси камеры располагаются слой полукокса, затем угля, находящегося в пластическом состоянии, и, наконец, в центре камеры неизмененная шихта. С течением времени температура по сечению выравнивается, слои перемещаются к оси камеры и постепенно угольная загрузка прококсовывается. Таким образом, благодаря изменению Δt во времени количество теплоты, передаваемой от греющего газа к углю, значительно изменяется в течение периода коксования, и это необходимо

учитывать при определении продолжительности коксования. Если рассматривать теплопередачу как передачу теплоты через плиту, то этот процесс в упрощенном виде описывается уравнением

$$\tau = b^2 t_у / (4 a t_к), \qquad (VIII.7)$$

где τ — продолжительность коксования, ч; b — ширина камеры, м; $t_у$ — температура угольной загрузки, °С; a — коэффициент температуропроводности, м²/ч; $t_к$ — температура в обогревательном канале, °С. Если принять по данным практики $b = 0{,}4$ м, $t_у = 1100$°С; $t_к = 1400$°С; $a = 0{,}0024$ м²/ч, то согласно формуле (VIII.7)

$$\tau = 0{,}4^2 \cdot 1100 / (4 \cdot 0{,}0024 \cdot 1400) = 13 \text{ ч}.$$

Эта цифра согласуется с рис. 90, *а*, согласно которому время, необходимое для завершения коксования, составляет 13—14 ч. Температуру продуктов сгорания отопительного газа можно определить по формуле

$$t_к = \frac{Q_г + Q_ф - Q_{дис} - Q_{о.с}}{\bar{c}_p}, \qquad (VIII.8)$$

где $Q_г$ — теплота сгорания газа, кДж/м³; $Q_ф$ — теплота, внесенная с газом и воздухом, кДж/м³; $Q_{дис}$ — теплота, затраченная на диссоциацию продуктов горения, кДж/м³; $Q_{о.с}$ — потери теплоты в окружающую среду, кДж; $\bar{c}_p$ — средняя теплоемкость продуктов горения, кДж/(м³ · К); $t_к$ — не должна превышать 1450°С во избежание разрушения стенок камеры от перегрева.

Одним из показателей, характеризующих работу коксовой печи, служит ее тепловой КПД, который можно оценить по упрощенному тепловому балансу коксовой печи (табл. 8).

Таблица 8

Упрощенный тепловой баланс коксовой печи

Приход теплоты	Расход теплоты
1. Теплота сгорания отопительного газа Q_1	1. Теплота, переданная в камеру, Q_3
2. Теплота, вносимая с воздухом, газом и шихтой, Q_2	2. Теплота, уносимая с продуктами горения, Q_4
	3. Потери теплоты в окружающее пространство Q_5

$$\eta_t = \frac{Q - (Q_4 - Q_5)}{Q}, \qquad (VIII.9)$$

где Q — общее количество теплоты, внесенное в камеру ($Q = Q_1 + Q_2$).

Удельный расход теплоты на коксование q (в кДж/кг) можно определить по формуле

$$q = V_г Q_1 / G, \qquad (VIII.10)$$

где $V_г$ — расход отопительного газа, м³/ч; G — количество угля, подвергнутое коксованию, кг/ч.

Ведутся работы по освоению производства формованного кокса методом непрерывного коксования на базе газовых и слабоспекающихся углей. Внедрение этого метода позволит использовать все преимущества непрерывных процессов и расширит сырьевую базу коксования.

Переработка коксового газа, непрерывно отводимого из коксовых печей, осуществляется по примерной схеме, показанной на рис. 91. Газ, имеющий температуру около 800°C, попадает в газосборник и охлаждается там до 70—90°C путем интенсивного орошения газосборника холодной надсмольной водой. Смесь газов, паров, воды и сконденсировавшейся смолы отводят в сепараторы на разделение по плотности. Смолу направляют в сборники, а часть надсмольной воды охлаждают и направляют на орошение газосборника. Остальная надсмольная вода поступает на переработку, состоящую в выделении из нее аммиака и фенолов отгонкой с водяным паром. Газ проходит холодильники, где охлаждается до 30°C, и электрофильтры для отделения смоляного тумана. В газосборнике и в холодильниках при конденсации водяных паров содержащиеся в газе аммиак и фенол частично растворяются. Аммиак, оставшийся в газе после полного отделения смолы, перерабатывают в минеральное удобрение — сульфат аммония взаимодействием с серной кислотой. Для этого газ, предварительно подогретый в теплообменнике (для ускорения процесса), барботируют в сатураторах через слой серной кислоты концентрацией 75% H_2SO_4. Для выделения бензольных углеводородов газ сначала охлаждают водой в холодильниках непосредственного смешения; охлаждение сопровождается удалением брызг серной кислоты и отделением твердого нафталина. Охлажденный газ

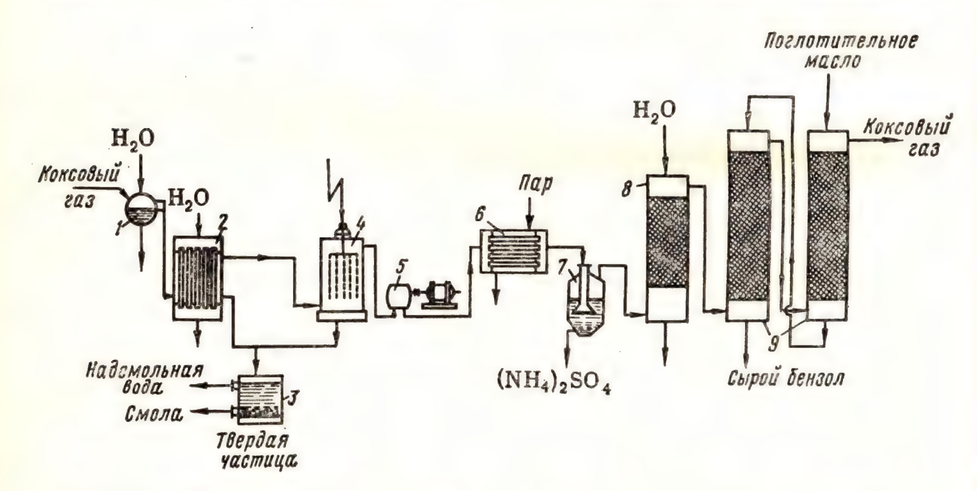


Рис. 91. Схема переработки прямого коксового газа:

1 — газосборник; 2 — холодильник; 3 — сборник; 4 — электрофильтр; 5 — эксгаустер; 6 — подогреватель; 7 — сатуратор; 8 — холодильник; 9 — скрубберы

промывают в башнях с насадкой соляровым или каменноугольным маслом, в результате чего происходит физическая абсорбция бензольных углеводородов. Раствор бензола в поглотительном масле подвергают дистилляции, в результате чего он разделяется на сырой бензол и регенерированное поглотительное масло.

Обратный коксовый газ, очищенный от сероводорода и других сернистых соединений, применяют чаще всего как отопительный для обогрева коксовых и металлургических печей. Более целесообразно и экономично разделение коксового газа на фракции — этиленовую, метановую, оксида углерода и водородную с использованием этих ценных веществ как химического сырья. Разделение газа проводят после удаления из него CO_2 (промывкой едким натром под давлением) методом глубокого охлаждения, т. е. путем последовательного, противоточного охлаждения газа, конденсации и испарения фракций с утилизацией холода и промывкой фракций жидким азотом.

Полукоксование. Низкотемпературный пиролиз низкосортного твердого топлива (каменные и бурые угли, сланцы) при нагревании до конечной температуры 500—550°С без доступа воздуха в печах с внешним или внутренним обогревом называется полукоксованием. Продукты полукоксования именуют первичными в отличие от вторич-

Таблица 9

Характеристика продуктов полукоксования твердого топлива

Показатели	Исходное топливо		
	бурый уголь (Украина)	каменный уголь (Черемховский)	сланцы (эстонские)
1. Выход продуктов полукоксования, мас. доли в %:			
полукокс	54,6	73,8	66,6
смола	17,1	10,0	22,7
газ	19,0	6,4	8,3
вода пирогенетическая	9,3	9,8	2,4
2. Фракционный состав смолы, мас. доли в %:			
предельные углеводороды	26,8	9,6	—
нейтральные масла	59,9	48,5	81,1
карбоновые кислоты	1,8	1,1	1,1
фенолы	9,6	19,5	7,6
пиридиновые основания	—	2,7	—
продукты с повышенной молекулярной массой	1,9	18,6	10,2
3. Состав газа, об. доли в %:			
CO_2	42,4	12,5	21,6
C_mH_n	7,8	7,6	8,2
CO	11,5	7,6	11,3
H_2	14,8	18,0	19,0
C_nH_{2n+2}	18,6	50,0	15,0
N_2	4,9	4,3	4,9
4. Выход газа, $м^3$/т топлива	165,0	78,0	42,1
5. Теплота сгорания газа, кДж/$м^3$	15 500	27 200	32 200

ных продуктов процесса коксования. Назначение полукоксования — получение искусственного жидкого и газообразного топлива, транспортабельного и более ценного, чем исходное топливо, а также сырья для химической промышленности.

Непосредственные продукты полукоксования — это полукокс, смола и газ. Выход их зависит от вида исходного топлива. В табл. 9 представлены выход и состав продуктов полукоксования для некоторых видов сырья.

Полукокс — слабо спекшийся хрупкий продукт, содержащий до 10% летучих веществ, обладающий высокой реакционной способностью и большой зольностью. Применяется как местное энергетическое топливо и как составляющая шихта для коксования. Газ полукоксования обладает высокой теплотой сгорания и представляет собой ценное энергетическое топливо, а также сырье для химической промышленности благодаря высокому содержанию непредельных соединений, оксида углерода и водорода.

Смола, в особенности сланцевая, служит источником моторных топлив, растворителей и самых разнообразных органических мономеров, выделяемых прямой гонкой смолы, а также получаемых ее деструктивной переработкой, т. е. различными видами крекинга.

В долголетний период максимального применения нефти и природного газа как энергетического топлива и химического сырья полукоксование не развивалось, так как его продукты не могли по стоимости конкурировать с нефтью. Сейчас, когда ведутся поиски источников энергии, альтернативных нефти и природному газу, полукоксование вновь может приобрести большое значение, особенно в энерготехнологических установках, где комбинируется выработка технологического сырья с сжиганием топлива. Установки полукоксования, объединенные с электростанциями или промышленными котельными, могут выдавать полукокс для сжигания в топках и вырабатывать на базе газа и смолы полукоксования газообразное и жидкое топливо, а также химическое сырье. Полукоксование имеет перспективы развития прежде всего на базе дешевых низкосортных углей, например Восточных районов СССР — Экибастузского и Канско-Ачинского месторождений.

Примером переработки топлива с полным комплексным его использованием может служить полукоксование прибалтийских сланцев. Этот процесс дает высококачественное энергетическое топливо — газообразное и жидкое моторное и наряду с этим растворители, пропиточные эпоксидные смолы, мягчители для резиновых смесей и многочисленные индивидуальные химические соединения.

Реакторы полукоксования — это печи прямого нагрева с твердым теплоносителем либо с использованием в качестве теплоносителя газа или водяного пара. Наиболее эффективно применение твердого теплоносителя — кокса или полукокса, нагретого до 700—800°С. Преимущества этого метода — высокая интенсивность теплообмена и отсутствие разбавления получаемой парогазовой смеси, которое происходит при контакте с газообразными теплоносителями.

Один из простейших вариантов энерготехнологического исполь-

зования топлива при полукоксовании с твердым теплоносителем показан на рис. 92. По этой схеме установка полукоксования совмещена с паровым котлом. Измельченное топливо (низкосортные угли, сланцы) предварительно подсушивается и подогревается дымовыми газами из топки парового котла до температуры не более 350—400°С. Нагретое топливо через циклон, где отделяется пыль, передается в реак-

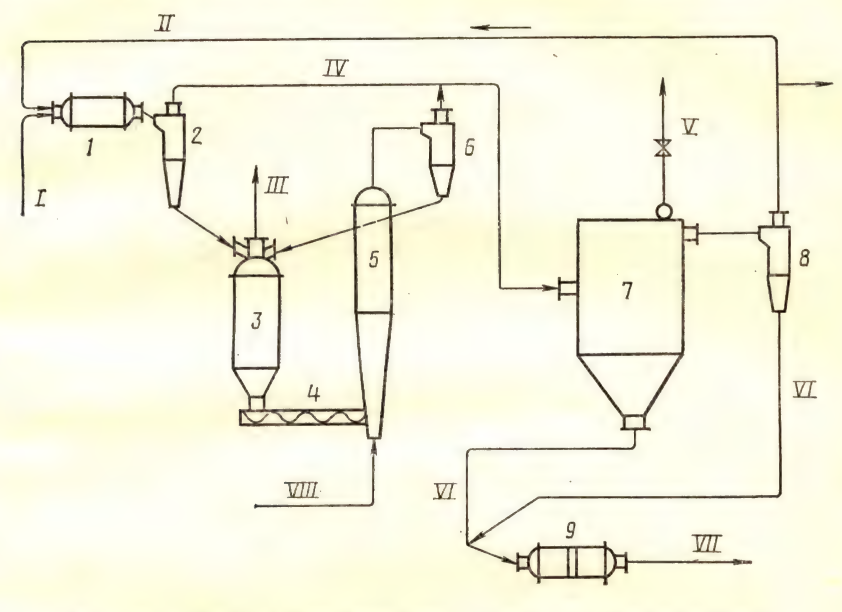


Рис. 92. Схема полукоксования с твердым теплоносителем:

1 — подогреватель измельченного топлива; 2, 6, 8 — циклоны; 3 — реактор полукоксования; 4 — шнек; 5 — топка аэрофонтанного типа; 7 — паровой котел; 9 — зольная мельница; I — измельченное топливо; II — дымовые газы; III — продукты полукоксования (парогазовая смесь) на переработку; IV — дымовые газы и горючая пыль; V — водяной пар в турбину; VI — зола; VII — измельченная зола на производство цемента; VIII — воздушное дутье

тор полукоксования, куда одновременно подается твердый мелкозернистый теплоноситель — полукокс, нагретый до 700—800°С. В реакторе происходит пиролиз твердого топлива в плотном движущемся слое сырья и теплоносителя при 550—600°С; процесс идет с высокой скоростью благодаря развитой поверхности контакта фаз и их перемешиванию. Парогазовые продукты пиролиза, содержащие газ полукоксования и первичную смолу, проходят по нескольким локальным отводам, объединяются в общий поток и выводятся из реактора на очистку, конденсацию и дальнейшую переработку. Полукокс образует плотный слой, который опускается вниз реактора полукоксования и с помощью шнека передается в топку аэрофонтанного типа, где подогревается до 800—1000°С за счет сжигания части полукокса в потоке воздушного дутья. Пылегазовая смесь из топки поступает в циклон; оттуда более крупные частицы твердого теплоносителя воз-

вращаются в реактор полукоксования, а дымовые газы, содержащие пылевидный полукокс, направляются в топку парового котла. К этому потоку присоединяются также газы, несущие полукоксовую пыль из реактора полукоксования и циклона.

Газификация. В последнее время газификация твердого топлива приобретает особое значение как источник энергии и химического сырья. В СССР 20—30 лет назад работало 350 генераторных станций, вырабатывавших около 35 млрд м³/год бессернистого генераторного газа для энергетических и технологических целей, но в дальнейшем многие генераторные станции были законсервированы, а предприятия и энергетические установки переведены на природный газ. Сейчас во всем мире на газификацию низкосортных углей возлагают большие надежды в смысле достаточно экономичного получения газообразного топлива и химического сырья — синтез-газов, восстановительных газов, водорода и др. Разрабатываются новые эффективные технологические приемы газификации твердого топлива с использованием теплоты атомных реакторов.

Газификации могут быть подвергнуты любые виды твердого топлива — торф, низкосортные угли, сланцы, полукокс, отходы лесоразработок и др. При газификации, проводимой в реакторах, называемых газогенераторами, органическая масса топлива превращается в генераторные газы. Твердый остаток газификации (шлак) представляет собой минеральную часть топлива, т. е. золу. В зависимости от назначения генераторного газа применяют различные виды дутья и получают газ заданного состава (табл. 10).

Таблица 10

Примерный состав генераторных газов

Дутье	Генераторный газ	Состав газа, об. доли в %					Теплота сгорания газа, кДж/м³
		CO	H_2	CO_2	CH_4	N_2	
Воздух	Воздушный	30	5,0	4,0	1,0	60	4 950
Водяной пар	Водяной	36	50	8,0	—	6,0	10 000
Воздух + водяной пар	Смешанный (генераторный)	30	16	4,0	2,0	48	6 300
Водяной пар + + кислород*	Парокислородный	66	31	1,0	1,0	1,0	9 850

* Данные приведены для газификации каменноугольного полукокса под давлением.

Из табл. 10 видно, что в составе генераторных газов основные ценные компоненты — это оксид углерода и водород — сырье для химических синтезов и газообразное топливо. Наибольшее содержание синтез-газа (mCO + nH$_2$) в водяном и парокислородном газах. Газификация твердого топлива — гетерогенный процесс, складываю-

щийся из диффузии, массообмена и следующих химических реакций*:

Дутье — воздух

$$C + O_2 = CO_2 + 395\,000 \text{ кДж/кмоль} \quad (а)$$

$$2C + O_2 = 2CO + 218\,000 \text{ кДж/кмоль} \quad (б)$$

Дутье — водяной пар

$$C + H_2O = CO + H_2 - 136\,000 \text{ кДж/кмоль} \quad (в)$$

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - 89\,800 \text{ кДж/кмоль} \quad (г)$$

Содержание компонентов парогазовой смеси в генераторе водяного газа зависит также от равновесия вторичной реакции:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 43\,000 \text{ кДж/кмоль} \quad (д)$$

В идеальном случае при газификации чистого углерода водяной газ содержит 50% H_2 и 50%CO. Газификация паром требует постоянного притока теплоты в реактор для осуществления основной эндотермической реакции образования водяного газа.

Дутье — смесь водяного пара с воздухом (паровоздушное) или с кислородом (парокислородное):

$$2C + O_2 = 2CO + 218\,500 \text{ кДж/кмоль} \quad (е)$$

$$C + H_2O = CO + H_2 - 136\,000 \text{ кДж/кмоль} \quad (ж)$$

При парокислородном дутье благодаря отсутствию в нем азота генераторный газ обогащается ценными компонентами: CO и H_2 (см. табл. 10). Кроме основных первичных реакций в газогенераторе идут вторичные, наиболее существенные реакции:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 - \Delta H \quad (з)$$

$$CO_2 + C = 2CO + \Delta H \quad (и)$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2 - \Delta H \quad (к)$$

При повышении давления образуются значительные количества метана по вторичным реакциям, идущим с уменьшением объема:

$$C + 2H_2 = CH_4 + 87\,500 \text{ кДж/(кмоль)} \quad (л)$$

$$2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2 + 247\,000 \text{ кДж/(кмоль)} \quad (м)$$

Равновесие большинства реакций при газификации твердого топлива, в частности эндотермических реакций образования синтез-газа в условиях работы газогенераторов (900—1100°C, 10 МПа), смещено в сторону конечных продуктов. Поэтому режим газификации диктуется в основном кинетикой диффузионных и химических стадий. При температурах выше 1000°C скорость первичных реакций газификации велика и ориентировочно можно считать, что процесс идет в диффузионной области. При более строгом подходе следует учиты-

* При анализе процессов газификации рассматривается обычно взаимодействие чистого углерода с газифицирующими агентами; фактически в любом топливе присутствуют углеводороды.

вать химическую кинетику, так как скорость реакций газификации различна.

Скорость восстановления CO_2 в CO (реакция и) выражается уравнением

$$-\frac{dC_{CO_2}}{d\tau} = \frac{k_2 C_{CO_2} S_{уд}}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_{CO_2}}, \qquad (VIII.11)$$

где C_{CO_2} — концентрация CO_2 на поверхности углерода; $S_{уд}$ — реагирующая поверхность углерода в единице объема топлива; k_1 — константа скорости образования поверхностного соединения; k_2 — константа скорости распада поверхностного соединения с образованием CO.

Скорость взаимодействия углерода с водяным паром может быть выражена формулой, аналогичной (VIII. 11):

$$u = \frac{dG_C}{d\tau} = \frac{k_1 p_{H_2O}}{1 + Kp_{H_2} + k_1 p_{H_2O}}, \qquad (VIII.12)$$

где $\frac{dG_C}{d\tau}$ — скорость процесса, выраженная в единицах массы углерода, реагирующей в единицу времени; k_1 — константа скорости реакции (в); K — константа равновесия адсорбции — десорбции водорода.

Из уравнения (VIII.12) следует, что реакция (в) имеет дробный порядок и ее скорость тормозится десорбцией водорода с поверхности угля. Таким образом, можно полагать, что процесс газификации идет в переходной области, поэтому для его интенсификации используют приемы, ускоряющие и химические реакции, и диффузионные стадии. Для ускорения химических реакций применяют высокие температуры (1000—1100°C) и повышенное давление (до 10 МПа), увеличивающее концентрацию газообразных веществ в реакционном объеме. Интенсификация диффузионных и массообменных стадий достигается повышением скорости дутья и применением реакторов, обеспечивающих максимальное развитие поверхности контакта фаз и их перемешивание. Обладают максимальной интенсивностью и наиболее перспективны газогенераторы с кипящим слоем мелких частиц топлива, позволяющие к тому же использовать дешевое, низкосортное топливо, например угольную и сланцевую мелочь.

Конструкция газогенератора с кипящим слоем аналогична печи кипящего слоя — печи КС (см. гл. X, рис. 115). Наряду с газогенераторами КС применяются и газогенераторы с фильтрующим слоем кускового твердого топлива. Конструкция этих газогенераторов аналогична конструкции шахтных печей (см. гл. V, рис. 51). Во всех процессах газификации дутье подается в нижнюю часть газогенератора, топливо загружается сверху, с решетки отводятся шлаки (зола) в расплавленном или твердом виде, а генераторные газы — из верхней части генератора. Реактор работает непрерывно.

Технологическая схема и режим газификации определяются на-

значением станции и заданным составом газа. Задачами новых процессов газификации могут быть: а) газификация высокосернистого твердого топлива с горячей очисткой газа от сернистых соединений, как стадия сжигания топлива на теплоэлектростанциях (ТЭС); б) получение химического сырья — водорода, восстановительных газов и синтез-газа; в) получение газов — заменителей природного с высокой теплотой сгорания; около 35 000 кДж/м³. Особенно перспективна газификация дешевого твердого топлива для газоснабжения районов, удаленных от месторождений природного газа и магистральных газопроводов. Очистка энергетических газов до их сжигания удовлетворяет требованиям охраны атмосферы от загрязнения диоксидом серы и золой.

Получение водорода, синтез-газа и газов-восстановителей газификацией твердого топлива имеет большие перспективы, так как затраты на эти процессы сопоставимы с получением химического сырья из природного газа. Генераторные газы, перерабатываемые на химическое сырье, должны содержать минимальные количества окислителя — CO_2 и балласта — азота. С этой целью газификацию ведут на парокислородном дутье под давлением. За рубежом разрабатываются методы крупномасштабного производства экологического топлива (и важного химического сырья) — метанола из синтез-газа, получаемого газификацией твердого топлива; имеется в виду замена нефтепродуктов метанолом для энергетических целей.

Представляет интерес возрождение идеи Д. И. Менделеева о подземной бесшахтной газификации каменных углей, когда газификация протекает в подземном газогенераторе без извлечения топлива на поверхность, т. е. без трудоемких горных работ. Достоинство этого метода — также сохранение земельных участков от вскрытия. Метод заключается в том, что с поверхности земли к угольному пласту бурятся скважины, отстоящие друг от друга на расстоянии 25—30 м, после чего забои этих скважин соединяются каналом газификации по угольному пласту. Одни скважины предназначены для подвода дутья, а другие — для отвода образующихся газов. Таким образом, подземный газогенератор представляет собой систему дутьевых и газоотводящих скважин, соединенных реакционным каналом. Основной недостаток существующих способов подземной газификации на воздушном дутье — низкое содержание водорода и оксида углерода в полученном газе (H_2 — 12—16%, CO — 6—10%) и соответственно невысокая теплота сгорания: 3000—4000 кДж/м³. Такой газ целесообразно применять только для энергетических целей сжиганием его на ТЭС, комбинируемых со станциями подземной газификации. Повышение содержания ценных компонентов в газе может быть достигнуто применением парокислородного и кислородного дутья и совершенствованием систем подземной газификации.

Гидрогенизация угля. Гидрогенизация — это метод прямого получения искусственного жидкого топлива — заменителя нефтепродуктов — из бурых и каменных углей, сланцев и других видов твердого топлива. Метод состоит в разрушении непрочных внутримолекулярных и межмолекулярных связей в органической массе угля

путем гидрирования при высоком давлении водорода, высокой температуре, в присутствии катализаторов. Высокомолекулярные соединения органической массы угля в этих условиях превращаются в низкомолекулярные углеводороды. Под действием высокой температуры и давления происходит образование жидкой фазы, которая затем гидрируется: при этом происходит деструкция молекул и присоединение водорода. Помимо первичных реакций гидрирования, в процессе деструктивной гидрогенизации происходит гидрирование соединений, содержащих серу, кислород и азот. В результате всех этих процессов возникает смесь легких углеводородов с минимальным содержанием S, O и N, удаляемых в виде H_2S, H_2O и NH_3.

Диапазон применяемых температур и давлений составляет 380—550°С и 20—70 МПа. В качестве катализаторов применяют композиции на основе MoS_3, железа, хрома и других металлов с различными активаторами. Изменением технологических параметров (T, p, τ) и подбором катализаторов процесс гидрогенизации можно направить в сторону получения заданных конечных продуктов. Для получения жидкого моторного топлива гидрогенизацию ранее вели в несколько стадий: сначала проводили жидкофазную гидрогенизацию в реакторе высокого давления при 380—400°С, пропуская через реактор пульпу исходного топлива с катализатором, распределенным в жидком продукте гидрогенизации, и водород. При жидкофазной гидрогенизации образуется широкая фракция среднего масла, которую после удаления фенольной фракции вновь подвергают гидрированию в паровой фазе при 400—500°С и 30—60 МПа в реакторе с потоком взвеси катализатора. Конечные продукты гидрогенизации — это бензин и энергетический газ, содержащий легкие углеводороды.

Производство жидкого топлива с двухстадийной гидрогенизацией, применением высоких давлений, с большим расходом водорода и без использования побочных продуктов и отходов имеет низкие экономические показатели. При разработке новых процессов производства жидкого топлива гидрогенизацией углей по циклической технологической схеме ставятся задачи снижения расхода водорода, максимального использования всех компонентов исходного сырья, применения высокоактивных катализаторов, позволяющих снизить давление и температуру гидрогенизации и др.

Гидрогенизацию можно вести также с целью получения газа с высокой теплотой сгорания — аналога природного газа. Этот процесс, называемый гидрогазификацией угля, реализуется в условиях, соответствующих максимальному превращению органической части твердого топлива в легкие газообразные углеводороды — при высокой температуре 500—750°С, давлении водорода 3,5—5 МПа, в присутствии катализаторов, способствующих образованию метана. Часть полученного метана путем конверсии с водяным паром перерабатывают в синтез-газ и водород; водород используется в самом процессе гидрогазификации. Остальной газ служит высококачественным горючим или химическим сырьем. В процессе конверсии метана предусмотрено использование отбросной теплоты атомного реактора с температурой теплоносителя около 950°С.

4. Переработка жидкого топлива (нефти и нефтепродуктов)

Основное назначение процессов переработки нефти и газов — получение топлива, смазочных масел и углеводородного сырья для нефтехимической промышленности. При этом на базе комплексного использования нефтяного сырья осуществляется комбинирование различных производств.

Состав и свойства нефти и нефтепродуктов. Нефть представляет собой сложную органическую смесь, содержащую главным образом парафиновые (алканы), нафтеновые (цикланы) и ароматические углеводороды. Парафиновые углеводороды наиболее полно представлены в нефти: от низших газообразных (CH_4 — C_5H_{12}) до твердых парафинов, растворенных в жидких углеводородах. Из нафтеновых углеводородов в состав нефти входят преимущественно представители циклогексанового и циклопентанового рядов. Ароматические углеводороды (бензол и его гомологи) находятся в нефтях в меньших количествах, чем предельные и нафтеновые.

Кроме углеводородов в состав нефти в небольшом количестве входят также соединения, содержащие кислород, серу, азот. Из них наибольший практический интерес представляют кислородные соединения нефти — нафтеновые кислоты, образующие со щелочами водорастворимые соли — мыла. К кислородным и сернистым соединениям относятся также смолистые и асфальтовые вещества, содержание которых в так называемых смолистых нефтях составляет 10—20%. Минеральный состав нефти характеризуется содержанием в ней воды (часто в виде стойких эмульсий) и зольных веществ (золы). Химический состав нефти определяет ее физические свойства: плотность, температуру кипения, теплоту сгорания, важные для переработки нефти и использования нефтепродуктов.

Нефть — маслянистая вязкая горючая жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета со специфическим запахом. Нефть легче воды — плотность большинства нефтей 830—970 кг/м³, температура застывания от +10 (нефть с высоким содержанием твердого парафина) до —20°С и ниже. Предел температуры кипения нефти (начало и конец выкипания) характеризует фракционный состав нефти; теплота сгорания нефти 39 800—44 000 кДж/кг.

В результате переработки нефти получают жидкое и газообразное топливо, смазочные масла, растворители, парафин, церезин, вазелин, индивидуальные углеводороды и др. Высококипящие остатки нефтепереработки используют в качестве котельного топлива. Важнейшими среди нефтепродуктов являются моторное топливо и смазочные масла. В зависимости от целевого назначения топлива различают бензины, тракторное, дизельное топливо и топливо для реактивных и турбореактивных двигателей. Бензины, иначе карбюраторное топливо, используют для поршневых двигателей внутреннего сгорания, которыми оборудованы наиболее массовые виды транспорта (самолеты, автомобили, мотоциклы). Топливные свойства бензина зависят главным образом от фракционного состава, давления насыщен-

ных паров, химической стабильности и стойкости к детонации. Фракционный состав показывает содержание фракций с определенным температурным интервалом (начало и конец выкипания фракции), получаемых при разгонке бензина от 25 до 200°С.

Стойкость к детонации — наиболее важная качественная характеристика бензина как моторного топлива. Мощность и КПД двигателя внутреннего сгорания находятся в прямой зависимости от степени сжатия бензино-воздушной смеси перед воспламенением. Степень сжатия лимитируется стойкостью бензина к детонации — взрывоподобному сгоранию, вызывающему понижение мощности, повышенный расход топлива, преждевременный износ двигателя. Детонационная стойкость бензина характеризуется октановым числом: чем выше октановое число, тем больше стойкость. Октановое число определяют сравнением степени сжатия испытуемого бензина и стандартной смеси, состоящей из изооктана (условное октановое число 100) и *н*-гептана (октановое число 0). Если испытуемый бензин детонирует как смесь, содержащая 80% изооктана и 20% *н*-гептана, то его октановое число равно 80.

Наиболее склонны к детонации (имеют низкое октановое число) бензины с преимущественным содержанием алканов нормального строения (например, бензины прямой гонки нефти). Наличие в бензине углеводородов с разветвленной структурой (изостроения) и ароматических углеводородов повышает его стойкость к детонации (например, бензин крекинга). Для повышения октанового числа моторного топлива применяют несколько способов: изменение углеводородного состава топлива в процессе переработки (различные виды крекинга); добавка к бензинам высокооктановых компонентов — изооктана, триптана, кумола (изопропилбензола) и др., а также антидетонаторов. Наиболее распространенный антидетонатор — тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$; его применяют в виде смеси с бромистым этилом и монохлорнафталином (этиловая жидкость ЭЖ). Введение на 1 кг бензина 4 мл ЭЖ повышает октановое число бензина с 70 до 80.

Тракторное топливо состоит в основном из керосина, характеризуемого теми же константами, что и бензин; его октановое число должно быть не менее 40.

Дизельное топливо — газойль, керосин, смесь керосина с соляровым маслом — отличается узким фракционным составом: выкипание в интервале 210—350°С; его применяют в качестве топлива для поршневых двигателей внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия.

Котельное топливо — высококипящие остатки нефтепереработки, в основном крекинг-остатки; применяется для обогрева паровых котлов ТЭЦ, судовых установок и пр.

Керосиновая фракция, богатая парафино-нафтеновыми углеводородами, обусловливающими химическую стабильность, высокую теплоту сгорания и малое нагарообразование, применяется как основной компонент топлива для воздушно-реактивных двигателей.

Смазочные масла — смесь высокомолекулярных углеводородов (парафиновых, нафтеновых, ароматических) с небольшими количе-

ствами смоло- и асфальтообразных веществ. В зависимости от применения различают масла моторные, авиационные, автомобильные и дизельные; индустриальные — цилиндровые, веретенные, машинные и др.; масла специального назначения.

Методы обработки и типовая аппаратура. Для переработки нефти применяют физические и химические методы. В основе физических методов лежат различия в физических свойствах компонентов нефти: в температурах кипения и кристаллизации, растворимости и пр. К физическим методам относится прямая гонка нефти. Химические методы основаны на расщеплении углеводородов и глубоких деструктивных превращениях под действием высоких температур и катализаторов. К ним относятся различные виды крекинга.

Типовая аппаратура современных нефтеперерабатывающих заводов обеспечивает нагрев нефти и разделение смеси паров на фракции; аппаратура представляет собой сложные агрегаты, состоящие из трубчатых печей для нагрева, ректификационных колонн и реакционных аппаратов для крекинг-процесса.

Современная трубчатая печь беспламенного горения (рис. 93) имеет в центре конвективную камеру с трубами *6*; вокруг нее на поду, у перевальных стенок *3*, *7* и у свода печи расположены радиантные трубы *1*, *2*, *5*; в стенки печи вмонтированы керамические горелки *4*, в которых происходит беспламенное сжигание газового топлива. При этом керамические плитки горелок накаливаются и нагревают путем излучения (радиации) радиантные трубы, а дымовые газы из горелок, проходя конвективную камеру, нагревают ее трубы. Такая конструкция повышает степень утилизации теплоты при нагреве нефти и нефтепродуктов, движущихся вначале по трубам *6*, а затем поступающих в радиантные трубы.

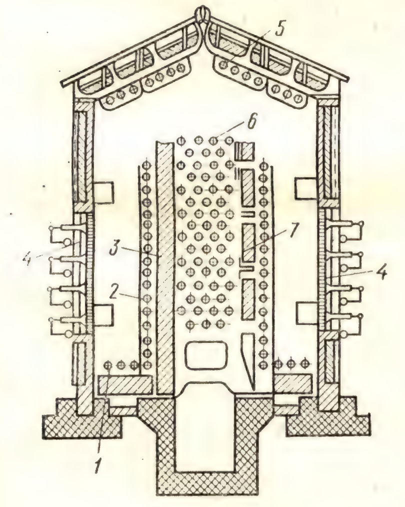


Рис. 93. Трубчатая печь беспламенного горения

В целях интенсификации перегонки нефти развивают радиантную часть трубчатых печей. Поверхность радиантных труб F (м^2) определяют по

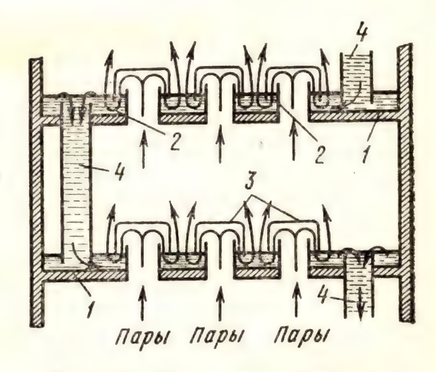


Рис. 94. Схема устройства и работы ректификационной тарельчатой колонны

формуле
$$F_р = Q_р/\sigma_р. \qquad (VIII.13)$$

Поверхность труб при конвективном нагреве $F_к$ рассчитывают по формуле
$$F_к = Q_к/(k_т \Delta t_{ср}), \qquad (VIII.14)$$
где $Q_р$ и $Q_к$ — количество теплоты, передаваемое через стенки труб при радиантном и конвективном нагреве в единицу времени, кДж/ч; $\Delta t_{ср}$ — средняя логарифмическая разность температур сырья и греющих газов, °С; $\sigma_р$ — тепловая напряженность труб, обычно $\sigma_р$ составляет около 60 000 кДж/(м^2 · ч); $k_т$ — коэффициент теплопередачи, $k_т$ — составляет 85—170 кДж/(м^2 · ч · К).

Ректификационная колонна своим устройством обеспечивает многократное чередование испарения жидкости и конденсации паров, что позволяет разделять нефть и нефтепродукты на отдельные фракции в зависимости от температуры кипения. Наибольшее распространение в нефтеперерабатывающей промышленности имеют тарельчатые колпачковые колонны.

Колонна представляет собой высокий стальной цилиндр с теплоизолирующей обкладкой, который разделен горизонтальными тарелками (рис. 94). Тарелки (полки) *1* имеют значительное число отверстий (для прохода паров) с выступающими патрубками *2*, над которыми закреплены колпачки *3*; по периферии тарелок расположены сливные трубки *4*, обеспечивающие слив жидких фракций.

Контактные аппараты каталитических процессов крекинга имеют различную конструкцию, которая зависит главным образом от способа применения катализатора и регенерации его активности. Применяют однослойные аппараты с фильтрующим слоем катализатора, с кипящим слоем и с движущимся катализатором. Нефтеперерабатывающие установки кроме указанных основных аппаратов снабжены большим количеством теплообменников, конденсаторов, приемников и пр.

Подготовка нефти к переработке является первой стадией производства. Нефть, добытая из скважин, прежде чем поступить на переработку, подвергается очистке от примесей. Из сырой нефти выделяют растворенные в ней газы, удаляют воду, образующую с нефтью стойкие эмульсии, минеральные соли и механические примеси: песок и глину. Попутные газы из нефти десорбируются понижением давления. Выделяющиеся при этом наиболее легкие углеводороды нефти (газовый бензин) отделяют от попутных газов абсорбцией при помощи поглотительных масел или адсорбцией активированным углем.

Воду из нефти удаляют длительным отстаиванием в специальных отстойниках (одновременно отделяют механические примеси) или, чаще, применением различных способов разрушения стойких эмульсий. Нефтяные эмульсии разрушают нагреванием в присутствии деэмульгаторов, в качестве которых применяют поверхностно-активные вещества, например натриевые соли нафтеновых кислот. Растворенные соли и остатки воды (наиболее стойкие эмульсии) удаляют

электрическими методами — совместное электрообезвоживание и электрообессоливание. При пропускании пленки нагретой нефти через аппарат с переменным электрическим полем высокого напряжения происходит разрушение эмульсии и выделение из нефти соленой воды.

Прямая гонка нефти — первая стадия переработки. При перегонке нефть разделяется на фракции, имеющие различные температуры кипения: бензин, лигроин, керосин, газойль и мазут. При повторной перегонке под вакуумом мазут разделяется на дистилляты, необходимые для получения смазочных масел, и тяжелый смолистый остаток — гудрон.

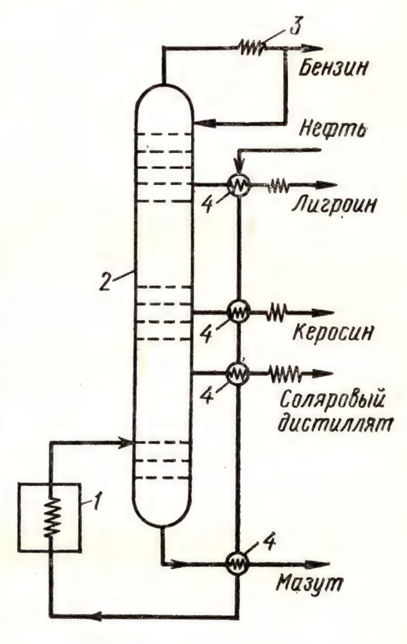


Рис. 95. Схема установки для перегонки нефти

На рис. 95 дана принципиальная схема установки для перегонки нефти и нефтепродуктов. Нефть проходит теплообменники *4*, нагревается до 170—175°C за счет теплоты охлаждаемых дистиллятов и поступает в трубчатую печь *1*, где нагревается до 300—350°C. Из трубчатой печи нефть в парожидкостном состоянии подают в нижнюю часть ректификационной колонны *2*, где вследствие снижения давления происходит испарение фракций и отделение их от высококипящего жидкого остатка — мазута. Пары фракций, поднимаясь снизу вверх, ректифицируются. Сконденсированные фракции (дистилляты) отбирают по высоте колонны, охлаждают в теплообменниках *4* и водяных холодильниках *3*. В верхней части колонны отбирают пары бензина, которые, охлаждаясь в холодильнике *3*, превращаются в жидкость; частично жидкий бензин возвращается в колонну на орошение.

Бензин прямой гонки содержит в основном парафиновые и нафтеновые углеводороды, что обусловливает их низкое октановое число (~50).

Крекинг нефти и нефтепродуктов подразделяют на термический и каталитический. Основные продукты крекинга — крекинг-бензины, крекинг-газы и кокс.

Термический крекинг, исходным сырьем для которого являются нефтяные фракции от лигроина до мазута, проводят при 470—540°C и высоком давлении 6 МПа.

Пиролиз — высокотемпературный крекинг, проводимый главным образом с целью получения этилена и других олефинов в широком температурном интервале — от 600 до 1200°C, в зависимости от

вида сырья (газообразные парафиновые углеводороды, газовый бензин, керосин, газойль и др.).

Химизм крекинг-процесса сложен. Углеводороды, входящие в состав сырья, участвуют в различных последовательно и параллельно протекающих реакциях: расщепления, дегидрирования и гидрирования, полимеризации, конденсации, циклизации, дезалкилирования. В результате сложного процесса, включающего и разложение и синтез, происходят качественные и количественные изменения крекируемого сырья. Однако в превращениях отдельных групп углеводородов можно установить некоторые закономерности. Парафиновые углеводороды при высоких температурах в основном подвергаются реакции расщепления с разрывом связи между углеродными атомами. В результате расщепления и одновременно происходящего перемещения атомов водорода образуются новые молекулы предельных и непредельных углеводородов с более низкой молекулярной массой, а также происходит выделение водорода:

$$C_nH_{2n+2} \rightleftarrows C_mH_{2m+2} + C_{m'}H_{2m'}$$

$$C_nH_{2n+2} \rightleftarrows C_nH_{2n} + H_2$$

где $m + m' = n$.

Нафтеновые углеводороды дегидрируются с образованием ароматических углеводородов:

$$C_6H_{12}\ (\text{циклогексан}) \rightleftarrows C_6H_6 + 3H_2; \quad \Delta H = +221\ \text{кДж/моль}$$

Ароматические углеводороды с боковыми цепями в условиях крекинга дезалкилируются (отщепляются боковые группы) и образуются бензол и непредельные углеводороды:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftarrows C_6H_6 + C_2H_4$$

Непредельные углеводороды вследствие большой реакционной способности взаимодействуют между собой и с другими углеводородами. Для их превращений характерны реакции изомеризации, циклизации, полимеризации, алкилирования, приводящие к образованию углеводородов изостроения, ароматических углеводородов и др.

Направления превращений углеводородов в процессе крекинга можно выяснить по изменению термодинамических величин. Зависимость изменения свободной энергии образования углеводородов от температуры в интервале 300—1300 К приведены на рис. 96. Данные рис. 96 показывают относительную устойчивость углеводородов к температурным изменениям. Термическая устойчивость парафино-

вых углеводородов понижается с повышением молекулярной массы. Прежде всего расщепляются тяжелые углеводороды с длинными цепями атомов углерода. Накопление в продуктах крекинга ароматических углеводородов и олефинов связано с их большей термической

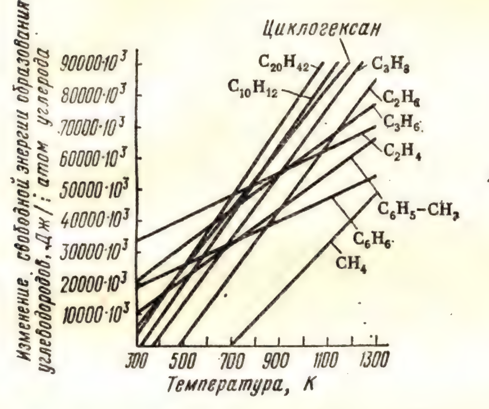


Рис. 96. Зависимость изменения свободной энергии образования углеводородов от температуры

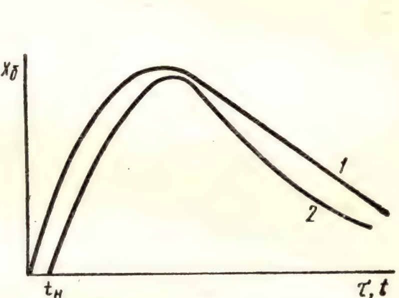


Рис. 97. Зависимость выхода бензина $x_б$ от времени пребывания сырья в реакторе (*1*) и температуры (*2*)

устойчивостью по сравнению с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами.

Величины изменения свободной энергии для реакции дегидрирования

$$\Delta F = 130 - 0,14\ T \text{ кДж/моль} \qquad \text{(VIII.15)}$$

и реакции разрыва углеродной цепи

$$\Delta F = 80 - 0,14\ T \text{ кДж/моль} \qquad \text{(VIII.16)}$$

показывают, что термодинамически более вероятен разрыв цепи (крекинг).

Скорость крекинг-процесса, протекающего в кинетической области, приближенно описывается уравнением 1-го порядка:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k_{ср}(1 - x), \qquad \text{(VIII.17)}$$

где $k_{ср}$ — усредненная константа скорости реакции.

Экономичность крекинг-процесса определяется главным образом выходом основного продукта — бензина, зависящим от температуры, времени пребывания сырья в реакционной зоне (рис. 97) и давления.

Рис. 97 показывает, что начавшийся при $t_н$ процесс разложения углеводородов с повышением температуры ускоряется, и благодаря этому увеличивается выход бензина $x_б$ (при постоянных давлении и

времени пребывания в реакторе). Максимальный выход бензина соответствует оптимальной температуре ($t_{оп}$), при которой еще не происходит распад легких углеводородов.

Давление не влияет на скорость распада углеводородов, но повышение давления увеличивает количество жидких продуктов, так как способствует разрыву связей ближе к середине углеводородной

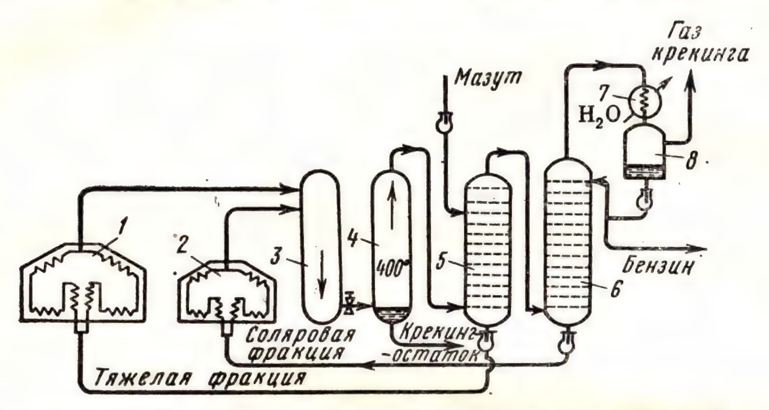


Рис. 98. Схема двухступенчатой установки с реакционной камерой для термического крекинга:

1 — печь легкого крекинга; *2* — печь глубокого крекинга; *3* — реакционная камера; *4* — испаритель; *5*, *6* — ректификационные колонны; *7* — конденсатор; *8* — газоотделитель

цепи. Кривая зависимости $x_б = f(P)$ аналогична кривой $x_б(t)$ и также имеет максимум по выходу бензина. Время пребывания углеводородов в зоне реакции обусловливает направленность разложения углеводородов и глубину процесса (образование жидких продуктов, газов, кокса). Выход бензина $x_б$ повышается с увеличением времени пребывания τ до определенного максимума ($\tau_{опт}$); затем начинают преобладать процессы газо- и коксообразования. Обычно степень превращения за один проход через реактор поддерживают в пределах 50—70%.

Схема установки для термического крекинга мазута представлена на рис. 98. Сырье подают в ректификационную колонну *5*, где оно смешивается с тяжелой фракцией крекинг-продуктов и поступает в трубчатую печь *1*; в печи происходит крекинг при 470—480°С. Образующаяся при частичном крекинге парожидкостная смесь поступает в реакционную камеру *3* для завершения крекинг-процесса при 500°С и давлении 0,2—0,25 МПа. Затем в испарителе *4* происходит отделение тяжелого крекинг-остатка, а парообразные продукты проходят последовательно две ректификационные колонны *5* и *6*. В нижней части колонны *6* отделяют соляровую фракцию (газойль), которая поступает в трубчатую печь *2*, крекируется здесь при 510—530°С и затем поступает в реакционную камеру *3*, и далее цикл повторяется снова. В результате термического крекинга мазута получают крекинг-бензин (35—45%), крекинг-газ (10—15%) и крекинг-остаток (50—55%).

Крекинг-бензин имеет октановое число ~70, что обусловлено повышенным содержанием в нем (по сравнению с бензином прямой гонки) углеводородов изостроения и ароматических углеводородов. В крекинг-бензине в отличие от бензина прямой гонки содержится значительное количество непредельных углеводородов, что снижает его стабильность.

Крекинг-газ содержит большое количество непредельных углеводородов (этилена, пропилена и бутиленов) и служит ценнейшим сырьем для промышленности органических веществ.

Каталитический крекинг нефтепродуктов (соляровых и керосиновых фракций) проводят в присутствии катализаторов с получением повышенного выхода бензина высокого качества. Расщепление углеводородов проходит по тем же схемам, что и при термическом крекинге. Катализатор снижает энергию активации реакций крекинга, вследствие чего скорость каталитического крекинга выше термического и условия крекинга более мягкие (температура 450—520°C, давление 0,1—0,2 МПа). Катализаторами служат алюмосиликаты с высокоразвитой поверхностью. Ранее применяли аморфные алюмосиликаты. В настоящее время освоены более активные кристаллические алюмосиликаты (цеолиты) с активирующими добавками, в том числе с редкоземельными элементами.

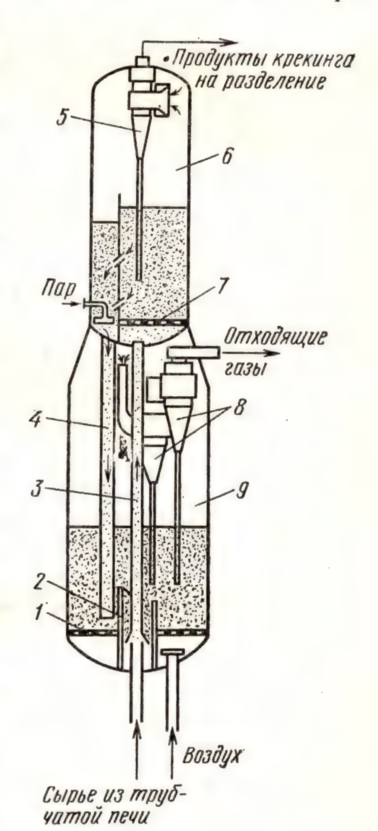


Рис. 99. Реактор каталитического крекинга в кипящем слое:

1, 7 — распределительные решетки; 2 — колодец; 3, 4 — катализаторопроводы; 5, 8 — циклонные сепараторы; 6 — реактор; 9 — регенератор

Каталитический процесс складывается из ряда элементарных актов: диффузии исходных веществ к поверхности катализатора и адсорбции их; образования промежуточных соединений на катализаторе и превращения их в продукты крекинга; десорбции крекинг-продуктов с поверхности катализатора и диффузии их в объем.

Каталитический крекинг характеризуется помимо реакции расщепления реакциями изомеризации и перераспределения водорода (дегидрирование и гидрирование). Парафиновые углеводороды крекируются с образованием более легких предельных и непредельных углеводородов. Непредельные углеводороды изомеризуются в углеводороды с разветвленной цепью, а также замыкаются в цикл с последующим гидрированием, что приводит к образованию ароматических углеводородов. Нафтеновые уг-

леводороды также в результате дегидрирования превращаются в ароматические углеводороды. Ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями в условиях крекинга дезалкилируются (отщепляются боковые группы) с образованием бензола и непредельных углеводородов.

При конденсации ароматических углеводородов происходит коксообразование с отложением кокса на поверхности катализатора, что снижает его активность, так как затрудняет адсорбцию углеводородов на поверхности катализатора. Активность катализатора может быть восстановлена выжиганием кокса в присутствии воздуха при 550—600°С. Регенерация катализатора циклически чередуется с крекингом. В промышленности в зависимости от состояния слоя катализатора различают каталитический крекинг со взвешенным или кипящим слоем и с движущимся катализатором. Наибольшее распространение вследствие высокой интенсивности процесса и легкости регенерации катализатора получил крекинг с кипящим слоем катализатора (рис. 99).

Крекинг и регенерирование катализатора происходят в одном агрегате, верхняя часть которого представляет собой реактор *6*, а нижняя часть — регенератор *9*; они соединены между собой катализаторопроводами *3* и *4*.

Нагретое в трубчатой печи сырье поступает в нижнюю часть аппарата, засасывает из колодца *2* регенерированный катализатор и по катализаторопроводу *3* через решетку *7* поступает в реактор. В реакторе вертикальной перегородкой с прорезями отделена секция отпарки катализатора. Через прорези перегородки поступает в отпарную секцию из зоны крекинга отработанный катализатор, где он отпаривается и по катализаторопроводу *4* спускается в регенератор; через решетку *1* в регенератор поступает воздух. Продукты крекинга, освобожденные от частиц катализатора в циклонных аппаратах *5*, поступают на разделение. Отходящие дымовые газы освобождаются от пыли в циклонах *8* и при температуре около 600°С поступают в паровой котел.

Бензин каталитического крекинга содержит значительное количество ароматических и изопарафиновых углеводородов и вследствие этого имеет высокое октановое число, равное 78—80, а с добавкой этиловой жидкости — 90—95. Для бензина каталитического крекинга характерно отсутствие непредельных углеводородов (в отличие от бензина термического крекинга), что обусловливает его стабильность. Газы каталитического крекинга (выход их 12—15%) состоят из предельных и непредельных углеводородов от C_1 до C_5; их используют в промышленности органических веществ.

В последние годы получает распространение гидрокрекинг, осуществляемый под давлением водорода с участием металлических катализаторов (Ni, W, Co, Mo) на оксиде алюминия или алюмосиликате. Процесс протекает в температурном интервале 350—450°С при давлении 6 МПа.

Каталитический риформинг — процесс переработки бензина и лигроина прямой гонки нефти с целью повышения

октанового числа бензина, а также получения индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола и ксилолов. В процессе риформинга катализатор обеспечивает одновременное протекание реакций дегидрирования — циклогексанов в ароматические углеводороды, парафинов в олефины; дегидроциклизации — нормальных парафинов в ароматические углеводороды; изомеризации — нормальных парафинов в изопарафины. Такой ход процесса обеспечивает обогащение бензина ароматическими углеводородами, парафинами с разветвленной структурой и олефинами с уменьшением средней молекулярной массы бензина.

Риформинг представляет собой комплекс гомолитических и гетеролитических реакций, ускоряемых бифункциональными катализаторами. Различают два типа риформинга — платформинг и гидроформинг. Платформинг осуществляют на платине, нанесенной на фторированный оксид алюминия, при этом платина ускоряет электронные переходы в гомолитических реакциях, а кислотные центры на фторированном оксиде алюминия повышают скорость кислотно-основного взаимодействия. Процесс проводят в неподвижном слое катализатора при 480—510°С и давлении водородсодержащего газа 2—4 МПа.

Гидроформинг осуществляют в псевдоожиженном слое алюмомолибденового катализатора под давлением водородсодержащего газа 1,7—1,9 МПа.

Очистка продуктов переработки нефти — заключительная стадия производства. Моторные топлива и смазочные масла подвергают обязательной очистке, после чего они становятся товарной продукцией. Необходимость очистки связана с присутствием в нефтепродуктах легко осмоляющихся непредельных углеводородов и соединений, содержащих кислород, азот и серу, которые снижают товарное качество продуктов. Применяют следующие методы очистки: кислотную и щелочную с промывкой водой; гидроочистку; адсорбционные и абсорбционные способы очистки.

Кислотная очистка заключается в обработке нефтепродуктов небольшими количествами серной кислоты для удаления непредельных углеводородов и азотистых оснований. Последующей щелочной обработкой удаляют нафтеновые кислоты и остатки серной кислоты. Промывку водой осуществляют после обработки кислотой и щелочью. Отходом кислотной очистки является кислый гудрон, а щелочной очистки — мылонафт (натриевая соль нафтеновых кислот).

Гидроочистка — каталитический метод очистки, осуществляемый в присутствии водорода на алюмо-кобальт-молибденовых катализаторах при 380—420°С, давлении от 3,5 до 4 МПа. В этих условиях происходит превращение непредельных углеводородов в предельные (повышение стабильности продукта), а соединений, содержащих серу, азот и кислород, — в легко удаляемые сероводород, аммиак и воду:

$$RSH + H_2 = RH + H_2S; \quad RNH_2 + H_2 = RH + NH_3$$

Сущность адсорбционных и абсорбционных способов очистки нефтепродуктов заключается в избирательном поглощении вредных

примесей нефтепродуктов твердыми адсорбентами (силикагель и др.) или избирательными растворителями — абсорбентами (нитробензол, фурфурол и др.).

Газообразные топлива. К газообразному топливу относят природные и попутные нефтяные газы и газы переработки топлива, в частности газы различных видов крекинга. Все эти газы содержат углеводороды, главным образом C_1—C_4, с небольшим количеством высших углеводородов C_5—C_7.

Природные газы богаты метаном (~95%) и практически не содержат непредельных углеводородов; попутные газы обогащены пропаном и бутаном; пропан-бутановая фракция отгоняется из нефти при подготовке ее к переработке (процесс стабилизации).

Состав газов крекинга зависит от типа крекинга. Так, газы пиролиза — высокотемпературного крекинга — содержат непредельные углеводороды — в основном, этилен и пропилен; газы каталитического крекинга — бутаны и бутилены.

Углеводородный состав газообразного топлива обусловливает характер его применения и способы переработки. Газы используют как промышленное и бытовое топливо, а также как ценнейшее сырье химической промышленности. Для химической переработки газовые смеси подвергают разделению на фракции или индивидуальные углеводороды. Методы разделения приведены в гл. II. Применяя типовые процессы органического синтеза — алкилирование, изомеризацию, окисление, гидрирование и дегидрирование, гидратацию и прочее, — получают из углеводородных газов спирты, кислоты, полимеры, ацетилен, бутадиен и др. (см. гл. XII).

5. Способы крупномасштабного производства водорода

По мнению многих советских и зарубежных ученых наиболее перспективным и универсальным энергоносителем и топливом будущего может служить водород. Неоспоримым преимуществом водорода перед другими видами топлива служит то, что: 1) сырьем для производства водорода является вода и, следовательно, его ресурсы практически неограниченны и возобновляемы, так как при горении водород снова превращается в воду; 2) водород — идеальное горючее с экологической точки зрения; единственным продуктом его сжигания является вода*; 3) водород — уникальное сырье химической промышленности, металлургии, нефтепереработки, в том числе для таких крупнотоннажных производств, как синтез аммиака и метанола, для которых водород — основной исходный реагент; 4) молекулярный водород обладает высокой теплотой сгорания, равной 125 510 кДж/кг, т. е. почти в четыре раза большей, чем углерод (32 800 кДж/кг); 5) водород можно транспортировать на любое расстояние, используя существующую систему газопроводов; при этом благодаря низкой плот-

---

* При высокотемпературном сжигании в продуктах горения водорода присутствуют оксиды азота. Их образования можно избежать, применяя соответствующий режим горения.

ности и вязкости водорода можно повысить объем транспортируемого газа в тех же газопроводах; 6) водород можно хранить в сжиженном виде либо аккумулировать в виде гидридов; 7) применение водорода в существующих авиационных и автомобильных двигателях не требует их существенного изменения. То же относится к применению водорода в бытовых отопительных установках и приборах.

Вместе с тем водород как энергоноситель имеет ряд существенных недостатков. Его плотность в 8 раз меньше, чем плотность природного газа, и соответственно теплота сгорания единицы объема в 3,3 раза ниже. Низкая плотность водорода — основное препятствие на пути его использования в транспортных двигателях. При хранении водорода в виде известных сейчас гидридов доля водорода составляет всего 2% от массы гидрида и эквивалент автомобильного бензобака должен составить 700—900 кг гидрида. Разрабатываются гидриды с повышенным содержанием водорода. Температура сжижения водорода при нормальном давлении (—253°C) много ниже, чем метана — природного газа (—165°C), что увеличивает затраты на хранение. Кроме того, при хранении в жидком состоянии происходит значительная утечка водорода. Наконец, водород более взрывоопасен, чем природный газ.

Проблема водородной энергетики имеет несколько основных направлений: а) разработка наиболее экономичных и эффективных методов производства водорода из воды (а также из продуктов химической переработки твердого топлива) с помощью атомной энергии; б) разработка рациональных приемов хранения и транспорта водорода; в) исследование всех аспектов применения водорода в транспортных установках, в энергетике и в быту. В химической промышленности водород давно и успешно используется и последует, видимо, лишь расширение диапазона его применения.

В настоящее время главные промышленные способы производства водорода следующие: 1) конверсионные, т. е. конверсия метана и его гомологов с последующей конверсией получаемого оксида углерода или конверсия водяного (либо смешанного) газа газификации твердого топлива; 2) разделение коксового газа путем последовательного сжижения всех его компонентов, кроме водорода; 3) электролиз воды или водных растворов поваренной соли.

Каталитическая конверсия метана природного газа с водяным паром служит ведущим методом производства водорода. Первичный продукт конверсии метана — это синтез-газ $m\mathrm{CO} + n\mathrm{H_2}$, который кроме производства водорода используется для получения метанола, высших спиртов, синтетического бензина, синтетической олифы, моющих средств и др. Водород широко используется в химической промышленности для получения азотоводородной смеси (предназначенной для синтеза аммиака), для процессов гидрокрекинга, ароматизации, риформинга, гидрогенизации и гидрогазификации углей, гидрирования жиров, в производстве анилина и других органических веществ. Конверсию метана с водяным паром предполагается применять также для получения восстановительных газов (того же состава, что и синтез-

газ) с целью прямого восстановления железа из руд. Сущность метода конверсии заключается в окислении метана и его гомологов водяным паром, кислородом или диоксидом углерода по реакциям:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 - 206 \text{ кДж} \quad (а)$$

$$CH_4 + 0,5O_2 \rightleftarrows CO + 2H_2 + 35 \text{ кДж} \quad (б)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2 - 248 \text{ кДж} \quad (в)$$

Для производства водорода и азотоводородной смеси метан окисляют водяным паром и кислородом по реакциям (а) и (б). Реакции гомологов метана протекают аналогично, например:

$$C_nH_{2n+2} + n\,H_2O \rightleftarrows n\,CO + (2n-1)\,H_2$$

Вторичная реакция конверсии оксида углерода с водяным паром протекает по уравнению

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 41 \text{ кДж} \quad (г)$$

Суммарно конверсия метана с водяным паром происходит с поглощением теплоты:

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2 - 165 \text{ кДж}$$

В промышленности применяют каталитическую конверсию метана при атмосферном или повышенном давлении, некаталитическую высокотемпературную конверсию и термоокислительный пиролиз метана. Применение катализаторов увеличивает скорость процесса и позволяет понизить его температуру, поэтому доминирует каталитическая конверсия метана.

Равновесная степень превращения и остаточное содержание метана в газовой смеси зависят от температуры, давления и соотношения исходных реагентов пар: газ (табл. 11 и 12 и см. рис. 61). При 800—1000°С значения констант равновесия реакций (а) и (б) составляют $1,4 \cdot 10^4$ и $1,6 \cdot 10^{11}$ соответственно и остаточное содержание метана мало. Но скорость достижения равновесия без катализатора при этих температурах еще невелика. Для каталитической конверсии метана применяют никелевый катализатор на носителе — оксиде алюминия, на котором равновесие быстро достигается при 800°С и высоких объемных скоростях парогазовой смеси. Несмотря на то что с увеличением давления содержание метана в равновесном газе повышается (табл. 18), конверсию метана проводят обычно под давлением, чтобы повысить скорость реакции, уменьшить объем аппаратуры и газопроводов. При этом используется естественное давление природного газа, с которым он подается на завод (1—4 МПа). Скорость конверсии метана с водяным паром на никелевом катализаторе можно определить по уравнению

$$u = \frac{dp_{CH_4}}{d\tau} = k\,\frac{p_{CH_4}\,p_{H_2O}}{10p_{H_2} + p_{H_2O}}\,. \quad (VIII.18)$$

При повышенном давлении

$$u = -\frac{dp_{CH_4}}{d\tau} = k\frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}}, \qquad (VIII.19)$$

где k — константа скорости конверсии, $с^{-1}$; τ — время конверсии, с; p_{CH_4}, p_{H_2O}, p_{H_2} — парциальные давления метана, водяного пара и водорода.

Таблица 11

Равновесный состав парогазовой смеси при конверсии метана парами воды при атмосферном давлении

Температура, °C	Соотношение $CH_4:H_2O=1:1$, об. доли в %				Соотношение $CH_4:H_2O=1:2$, об. доли в %				
	CO	H_2	CH_4	H_2O	CO	H_2	CH_4	H_2O	CO_2
600	15,8	47,0	18,6	18,6	6,95	53,28	8,25	23,42	8,10
700	21,5	64,5	7,0	7,0	13,37	62,76	1,61	16,59	5,67
800	23,8	71,6	2,3	2,3	15,67	63,93	0,17	16,00	4,23
900	24,6	73,8	0,8	0,8	16,59	63,36	0,02	16,63	3,40

Таблица 12

Зависимость равновесного остаточного содержания метана от давления и температуры, $CH_4:H_2O=1:2$

Давление, Па	Необходимая температура процесса (°C) при содержании метана в равновесной смеси, об. доли в %				
	5,0	2,0	1,0	0,5	0,2
$1\cdot10^5$	—	700	—	—	800
$1\cdot10^6$	800	870	910	950	~1000
$2\cdot10^6$	870	950	1000	1030	1100
$4\cdot10^6$	940	1020	1080	1130	1200

Продуктом конверсии метана и его гомологов является синтез-газ; для получения водорода или азотоводородной смеси требуется дополнительная операция конверсии оксида углерода.

Конверсия оксида углерода с водяным паром протекает по обратимой экзотермической реакции (г) без изменения объема. Поэтому повышение давления увеличивает скорость процесса, не влияя на равновесный выход водорода. Повышение температуры смещает равновесие в сторону исходных продуктов (рис. 100), но при низких температурах мала скорость реакции даже в присутствии катализаторов. Увеличение содержания водяного пара в исходной смеси повышает равновесный выход водорода (рис. 100).

Скорость конверсии CO при повышенном давлении определяют по уравнению

$$-\frac{dp_{CO}}{d\tau}=k\,\frac{p_{CO}-p^{*}_{CO}}{p_{H_2}}\sqrt{p_{H_2O}}\,, \qquad \text{(VIII.20)}$$

где p^{*}_{CO} — равновесное парциальное давление CO.

Зависимость константы скорости реакции (г) от температуры определяется по уравнению

$$k=4{,}92\cdot10^{4}e^{-775\,000/RT}, \qquad \text{(VIII.21)}$$

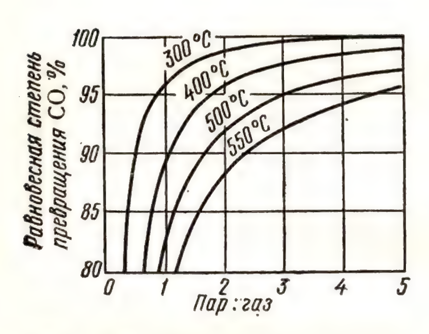


Рис. 100. Зависимость равновесной степени превращения оксида углерода от соотношения объемов пар: газ и температуры

где 775 000 Дж/моль — энергия активации.

Для конверсии оксида углерода применяют железохромовый и цинкхроммедный катализаторы. Железохромовый, промотированный оксидами алюминия, калия и кальция, представляет собой высокотемпературный катализатор, обеспечивающий достаточную скорость конверсии CO только при 450—500°C, когда в конвертированном газе остается не менее 2—4% непревращенного CO. Чтобы снизить остаточное содержание оксида углерода и упростить тем самым очистку конвертированного газа от CO, разработан и внедрен в промышленность низкотемпературный катализатор — цинкхроммедный. На этом катализаторе конверсию CO можно проводить при 200—300°C и остаточном содержании CO 0,2—0,4%. Низкотемпературный катализатор несколько более чувствителен к серосодержащим соединениям, чем железохромовый. С целью приближения к оптимальному температурному режиму конверсию CO ведут в две ступени: первая ступень на высокотемпературном катализаторе, а вторая — на низкотемпературном. Теплота реакции используется после первой ступени конверсии для выработки пара в котле-утилизаторе, в результате чего перед второй ступенью катализа температура газа понижается. Конвертированный газ направляется на очистку от CO_2, непревращенного CO и серосодержащих соединений. После удаления примесей газ представляет собой водород (если конверсия метана проводилась в отсутствие воздуха) либо азотоводородную смесь для синтеза аммиака.

На рис. 101 приведена принципиальная технологическая схема двухступенчатой конверсии метана природного газа. Природный газ под давлением около 4 МПа проходит подогреватель и очистку от серосодержащих соединений каталитическим гидрированием их в

сероводород с последующей адсорбцией H_2S. Очищенный природный газ смешивают с водяным паром в соотношении пар: газ = 3,7 : 1, подогревают в теплообменнике ~ до 380°С и подают на первую ступень конверсии в трубчатый каталитический реактор; конверсия метана с водяным паром по реакции (а) происходит при 800—850°С в

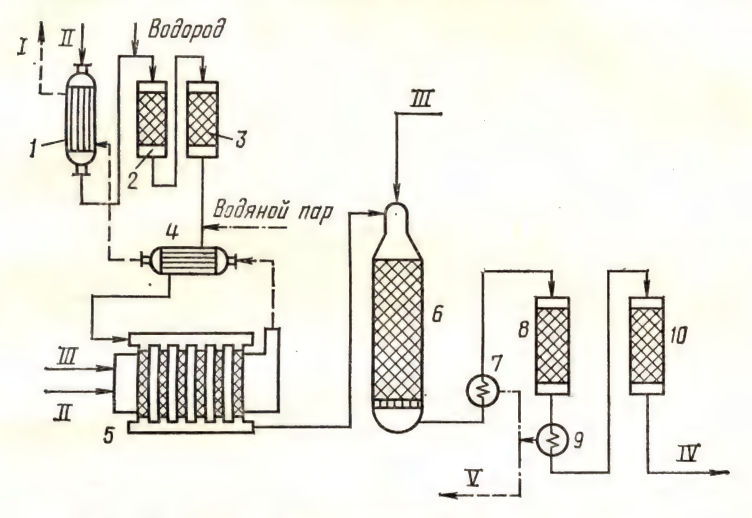


Рис. 101. Схема двухступенчатой конверсии метана:

1 — подогреватель природного газа; *2* — реактор гидрирования сернистых соединений; *3* — адсорбер сероводорода; *4* — теплообменник; *5* — трубчатый реактор-конвертор метана; *6* — шахтный реактор — конвертор метана; *7, 9* — котел-утилизатор; *8* — реактор конверсии СО I ступени; *10* — реактор конверсии СО II ступени; *I* — отходящие дымовые газы; *II* — природный газ; *III* — воздух; *IV* — конвертированный газ; *V* — водяной пар к паровым турбинам

трубках с никелевым катализатором, обогреваемых газами, которые образуются при сжигании части природного газа в топке реактора.

После первой ступени конверсии газ, содержащий 9—10% CH_4, смешивают с воздухом и подают на вторую ступень — парокислородную в каталитический реактор шахтного типа. Соотношение пар: газ на второй ступени конверсии составляет 0,8 : 1, температура 900—1000°С поддерживается за счет теплоты экзотермической реакции (б). Теплота конвертированного газа, выходящего из шахтного реактора, используется в котле-утилизаторе, где вырабатывается пар высоких параметров (10 МПа, 480°С). Для получения азотоводородной смеси газ после котла-утилизатора передается на двухступенчатую конверсию оксида углерода (реакция г) сперва в реактор-конвертор с железохромовым катализатором, затем в котел-утилизатор и далее в конвертор с низкотемпературным цинкхроммедным катализатором. Конвертированный газ подвергают очистке от CO_2, CO и O_2. В последнее время разработаны варианты включения ядерного реактора в схему конверсии метана для снабжения теплотой реакцию (а), протекающей в трубчатом каталитическом реакторе, взамен сжигания природного

газа. С этой целью в межтрубное пространство реактора направляют теплоноситель (гелий), нагретый в ядерном реакторе до ~ 900°С. Теплота гелия, выходящего из трубчатого реактора при ~ 700°С, используется далее в газовых турбинах, а также для подогрева исходной парогазовой смеси до 500°С и для получения водяного пара.

Разделение коксового газа глубоким охлаждением служит методом получения водорода или азотоводородной смеси для синтеза аммиака. Попутно выделяют этиленовую и метановую фракции, а также фракцию оксида углерода. Эти побочные продукты являются ценным сырьем органического синтеза. Методом глубокого охлаждения можно перевести в жидкое состояние все компоненты коксового газа, кроме водорода. Это видно по значениям температур кипения $t_{кип}$ основных компонентов обратного коксового газа:

Компонент	H_2	N_2	CO	O_2	CH_4	C_nH_{2n}	CO_2
Содержание, об. доли в %	57—61	5,0	5,8	0,8	23—27	2—3	1,5—3
$t_{кип}$, °С (при p = =0,1 МПа)	—252,6	—195,7	—191,5	—183,0	—161,4	—103,8*	—79,9

Перед низкотемпературным разделением коксовый газ подвергают глубокой очистке от высококипящих примесей (H_2O, C_6H_6, H_2S, CO_2, NO_x), которые при низких температурах кристаллизуются, блокируя поверхности теплообмена, а также могут образовывать взрывоопасные комплексы (NO_x). Разделение коксового газа осуществляется под давлением около 1,3 МПа путем последовательного, многоступенчатого охлаждения с использованием холода выделенных фракций. В результате разделения коксового газа можно получить водород с концентрацией до 97%.

Для перспективных планов широкого применения водорода в промышленных и энергетических целях планируется его крупномасштабное производство из воды — самого дешевого сырья, запасы которого неограничены. Существующие и разрабатываемые методы производства водорода из воды делятся на три группы: 1) электролиз воды; 2) термохимические методы и 3) комбинированные термо- и электрохимические методы.

Электролиз — наиболее освоенный метод производства водорода из воды; в настоящее время он используется в небольших масштабах при наличии дешевой электроэнергии.

Электрохимические процессы основаны на взаимных превращениях электрической энергии в химическую и наоборот. Эти превращения происходят в соответствии с законами Фарадея. Электрохимические процессы широко применяются для производства хлора, щелочей, водорода, кислорода, металлов, неорганических окислителей и т. д. В перспективе роль электрохимии должна еще более возрасти в связи с производством водорода из воды. Достоинства электрохимических процессов — их простота в аппаратурном оформлении, ма-

---

* Приведена температура кипения этилена.

лостадийность технологического процесса, высокая чистота получаемых продуктов, недостижимая для химических способов, и др. Основной недостаток электролиза — высокий расход электроэнергии, стоимость которой составляет основную долю в себестоимости продуктов (для электролиза воды — более 90%). Поэтому в электрохимических производствах особое значение имеет рациональное использование энергии. Критериями рационального использования энергии при электролизе служат выход по току, коэффициент использования энергии и напряжение, приложенное к электролизеру. Выход по току η (%) — это отношение количества продукта, практически полученного при электролизе $G_{пр}$ к его теоретическому количеству $G_т$, которое должно было бы получиться по законам Фарадея,

$$\eta = \frac{G_{пр}}{G_т} 100. \qquad (VIII.22)$$

$G_т$ определяется по формуле

$$G_т = I\tau g, \qquad (VIII.23)$$

где I — сила тока, А; τ — продолжительность электролиза, ч; g — количество продукта, выделяющееся на электроде при прохождении 1 А · ч.

Коэффициент использования электроэнергии μ — это отношение количества электроэнергии $W_т$, теоретически необходимого для выделения единицы продукта на электроде, к практически затраченной $W_{пр}$:

$$\mu = (W_т/W_{пр}) 100. \qquad (VIII.24)$$

Теоретический расход энергии (в кВт · ч/кг или кВт · ч/т) определяется по формуле

$$W_т = \frac{v_т I\tau}{G_т} = \frac{v_т Q}{G_т}, \qquad (VIII.25)$$

где Q — количество электричества, Кл; $v_т$ — теоретическое напряжение на электролизере (В), определяемое по формуле $v_т = \varphi_а - \varphi_к$; $\varphi_а$, $\varphi_к$ — равновесные потенциалы анодной и катодной реакций (В), определяемые по уравнениям Нернста

$$\varphi = \varphi^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln C, \qquad (VIII.26)$$

где φ^0 — стандартный электродный потенциал, В; R — молярная газовая постоянная; n — число зарядов иона; F — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл; C — концентрация иона, г-экв/дм^3.

Теоретическое напряжение на электролизере можно определить по формуле

$$v_т = \frac{\Delta G^0_{298}}{nF}, \qquad (VIII.27)$$

где ΔG^0_{298} — изменение свободной энергии реакции, Дж/моль.

Фактическое напряжение на электролизере $v_{пр}$ много больше теоретического из-за поляризации электродов*, перенапряжения и омического сопротивления электролита и токоподводов; $v_{пр}$ определяется по формуле

$$v_{пр} = (\varphi_а - \varphi_к) + \Delta\varphi_а + \Delta\varphi_к + \sum IR, \qquad (VIII.28)$$

где $\Delta\varphi_а$ и $\Delta\varphi_к$ — напряжение, компенсирующее анодную и катодную поляризацию, В; ΣIR — падение напряжения в результате омических сопротивлений, В.

Практический расход энергии можно рассчитать по формуле

$$W_{пр} = \frac{v_{пр} I \tau}{G_{пр}} = \frac{v_{пр} Q}{G_{пр}}. \qquad (VIII.29)$$

Подставляя в (VIII.24) значения $W_т$ из (VIII.25) и из (VIII.29), получим

$$\mu = \frac{v_т}{v_{пр}} \eta. \qquad (VIII.30)$$

При промышленном электролизе водных растворов выход по току составляет не более 80—90%, а коэффициент использования энергии — не более 50—60%, т. е. для современных электрохимических процессов характерно низкое использование энергии, что повышает стоимость продуктов электролиза.

При получении водорода электролизом воды применяют в качестве электролита водные растворы кислот, щелочей или солей, так как электрическая проводимость чистой воды ничтожно мала: при 18°С удельная электрическая проводимость воды составляет $(2—6) \times 10^{-10}$ См · м$^{-1}$. Чаще всего применяют щелочные электролиты, наименее агрессивные для конструкционных материалов электролиза. Выделение водорода происходит на катоде по реакции

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

В стандартных условиях (25°С, 0,1 МПа) теоретическое напряжение разложения воды составляет (В) в соответствии с (VIII.27)

$$v_т = \frac{237\,190}{2 \cdot 96\,500} = 1,23.$$

При повышении температуры значения $v_т$ понижаются (при 80°С $v_т$ = = 1,18 В). Практическое напряжение при электролизе воды много выше из-за перенапряжения на электродах и составляет 2,3—2,5 В. Теоретический расход энергии на получение 1 м^3 водорода согласно (VIII.25) составляет

---

* Поляризация электродов — отклонение потенциала от равновесного значения в реальных условиях электролиза; поляризация электродов, вызванная замедленностью протекания промежуточных или диффузионных стадий электродного процесса, обусловливает перенапряжение и, следовательно, повышение или понижение электродных потенциалов.

$$W_т = 1{,}23 \ \frac{2 \cdot 26{,}8}{0{,}0224} = 2950 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 2{,}95 \text{ кВт} \cdot \text{ч},$$

где 26,8 — постоянная Фарадея, А · ч; 2 — число г-экв выделившегося водорода; 0,0224 — объем 1 моль H_2, $м^3$. Практический расход энергии составляет 5—6 кВт · ч/$м^3$ H_2, что соответствует $\mu = 50$—60%.

В настоящее время наиболее совершенной и экономичной конструкцией электролизеров для электролиза воды считаются биполярные электролизеры фильтр-прессного типа с циркуляцией электролита. Электролизер состоит из биполярных ячеек, схема которых показана на рис. 102. Ячейка, представляющая собой элемент электролизера, состоит из двух электродов и рамы с закрепленной в ней пористой диафрагмой, которая делит внутреннюю полость на две части — анодную и катодную. Соединенные последовательно ячейки представляют собой биполярную конструкцию, в которой все промежуточные электроды работают биполярно (т. е. с одной стороны как анод, а с другой как катод), а крайние — монополярно; подвод тока производится к крайним, монополярным электродам. В наиболее мощных электролизерах (например, отечественный электролизер ФВ-500 на 500 $м^3$/ч H_2) число ячеек составляет 160 и выше. Электролит циркулирует между электролизером и сепаратором. В сепараторах от жидкости отделяются продукты — водород и кислород, которые присоединяются к основным газовым потокам, выходящим из электролизера, а электролит вновь возвращается в электролизер. Затраты з (в коп) на 1 $м^3$ H_2 в электролизере ФВ-500 можно определить по формуле

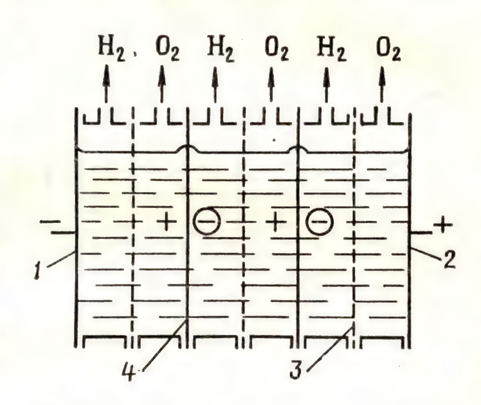


Рис. 102. Схема биполярного электролизера:

1 — катод; *2* — анод; *3* — диафрагма; *4* — биполярный электрод

$$з = \frac{4000}{\tau} + W_{пр}C, \qquad \text{(VIII.31)}$$

где τ — время использования электролизера в году, ч; С — стоимость электроэнергии, коп/кВт · ч. Для электролизера ФВ-500 $W_{пр} = 5{,}12$ кВт · ч/$м^3$ H_2.

Суммарный КПД производства водорода электролизом воды с использованием электроэнергии, вырабатываемой атомной электростанцией, составляет не более 20—30%, и это отрицательно сказывается на себестоимости водорода, 90% которой составляет стоимость электроэнергии. Снижение себестоимости электролитического водорода может быть достигнуто совершенствованием конструкции элек-

тролизеров, их удешевлением и, что самое главное, применением дешевой электроэнергии. Как основная перспектива, рассматривается возможность питания водородных электролизеров «провальной» энергией атомных электростанций, т. е. использование электроэнергии в те периоды, когда станции недогружены, например в ночные часы.

Термохимический метод получения водорода основан на разложении воды с помощью тепловой энергии, которую предполагается получать от атомных реакторов с гелиевым охлаждением, используя теплоту газового теплоносителя на выходе из реактора. Теоретическое количество теплоты $Q_т$, необходимое для термохимического разложения воды, определяется по термодинамическим соотношениям

$$Q_т = E/\eta_к = \Delta G^0/\eta_к, \qquad \text{(VIII.32)}$$

где E — эксергия теплоты, отбираемой от источника с температурой T_1; ΔG^0 — изменение свободной энергии при разложении воды; $\eta_к$ — КПД цикла Карно, осуществляемого между верхней температурой T_1 и температурой окружающей среды T_2.

Формула (VIII.32) аналогична рассмотренному выше электрохимическому соотношению (VIII.27). Непосредственное разложение воды по реакции

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2} O_2 + \Delta H$$

неосуществимо, так как при необходимой для этого высокой температуре (около 1000°С) константа равновесия реакции составляет всего $1{,}48 \cdot 10^{-6}$, что соответствует парциальному давлению H_2 и O_2 в реакционной смеси порядка 10^{-1} Па (10^{-6} атм). Реализация процесса возможна заменой реакции прямого разложения воды термохимическим циклом, состоящим из нескольких реакций, для каждой из которых значения константы равновесия были бы приемлемы для практики. Разработано и предложено множество термохимических циклов для разложения воды при температурах, доступных с точки зрения использования теплоты охлаждающих газов ядерных реакторов. В большинстве предложенных циклов промежуточные вещества имеют высокое сродство либо к водороду, либо к кислороду — это галогены, элементы VI группы (сера), металлы II группы (Mg, Ba, Ca) и переходные элементы с переменной степенью окисления (V, Fe). Ниже приведен один из примеров термохимического цикла реакций, ведущих к разложению воды на H_2 и O_2:

$$Hg\ (п) + 2HBr\ (г) \xrightarrow{300^\circ C} HgBr_2\ (ж) + H_2\ (г) \qquad (1)$$

$$HgBr_2\ (ж) + Ca(OH)_2\ (р) = CaBr_2\ (р) + HgO\ (т) + H_2O\ (ж) \qquad (2)$$

$$HgO\ (т) \rightarrow Hg\ (ж) + {}^1/_2\, O_2\ (г) \qquad (3)$$

$$CaBr_2\ (р) + 2H_2O\ (п) \xrightarrow[10\ МПа]{650^\circ C} Ca(OH)_2\ (р) + 2HBr\ (г) \qquad (4)$$

Весь термохимический процесс разложения воды представляет собой замкнутый цикл, так как все исходные реагенты отделяются от продуктов реакции и возвращаются в цикл, за исключением воды, расходуемой на образование H_2 и O_2. Максимальная температура реакций не превышает 700° С и может быть обеспечена теплоносителем на выходе из атомного реактора на уровне 800—900° С.

В настоящее время ни один из предложенных термохимических циклов еще не реализован в промышленности и значение КПД циклов, а также расчеты затрат на получение водорода этим методом пока не определены.

Комбинированный метод производства водорода заключается в комбинировании термо- и электрохимических стадий процесса. Ожидаемые преимущества комбинированного метода состоят в том, что могут быть использованы достоинства каждого из рассмотренных способов: электрохимический хорошо освоен, имеет простое аппаратурное оформление, а термохимический более экономичен, но мало освоен и включает стадии, трудные для промышленного осуществления. Примером может служить сернокислотный комбинированный цикл получения водорода и кислорода из воды. Это двухступенчатый процесс: первая стадия (а) — термохимическая, т. е. эндотермическая реакция, осуществляемая при 900°С:

$$H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + {}^1/_2\, O_2 \qquad \text{(а)}$$

Вторая стадия (б) — низкотемпературный электрохимический процесс:

$$2H_2O + SO_2 + 2e^- = H_2 + H_2SO_4 \qquad \text{(б)}$$

Реакция (б) может быть реализована только путем электролиза, так как ее константа равновесия и теоретический выход водорода чрезвычайно малы.

Источником энергии для комбинированной установки может служить атомный газовый реактор, снабжающий отбросной теплотой термохимическую стадию и электроэнергией электрохимическую стадию. Теоретическое напряжение $v_т$, требуемое для реакции (б), при 25°С меньше, чем для прямого электролиза воды, и составляет 0,17 В (для электролиза воды $v_{т(25°C)}$ = 1,23 В). Расчетные затраты для комбинированной установки меньше, чем для электролиза воды. Суммарный КПД процесса должен составить около 35—37%. По мнению специалистов комбинирование термохимических и электрохимических стадий — наиболее перспективное направление крупномасштабного производства водорода из воды.

ГЛАВА IX
ТЕХНОЛОГИЯ СВЯЗАННОГО АЗОТА

1. Методы фиксации атмосферного азота

Азот — один из четырех элементов, без которых невозможно существование живой клетки. По определению Энгельса, «жизнь есть способ существования белковых тел»*, и поэтому азот, непременный составной элемент белка, с общебиологической точки зрения более ценен, чем самые редкие из благородных металлов.

Пополнение запасов азота в почве в усвояемом растениями виде, т. е. в виде минеральных азотных удобрений, составляет исключительно важную народнохозяйственную задачу, от решения которой во многом зависит благосостояние общества.

Соединения азота играют весьма значительную роль в промышленности. Производства красителей, некоторых пластических масс, химических волокон, взрывчатых веществ и порохов, медикаментов и других продуктов потребляют соединения азота. Источников связанного азота, имеющих промышленное значение, в природе крайне мало. В Чили и Южной Африке имеются крупные запасы натриевой селитры, истощающиеся в результате интенсивной добычи. Основным же неисчерпаемым источником азота служит воздух. Вследствие большой инертности азота долгое время не удавалось найти способы фиксации его. Лишь в начале XX в. были найдены три метода синтеза соединений из элементарного азота: дуговой, цианамидный и аммиачный.

Дуговой метод основан на соединении азота и кислорода при высокой температуре (в пламени электрической дуги). В настоящее время этот метод начинает возрождаться на основе применения плазменных процессов.

Цианамидный метод основан на способности тонкоизмельченного карбида кальция при температуре около 1000°С взаимодействовать с азотом по уравнению

$$CaC_2 + N_2 \rightleftarrows CaCN_2 + C + 302 \text{ кДж}$$

Теперь доля производства связанного азота цианамидным методом весьма незначительна.

Аммиачный метод фиксации азота заключается в соединении азота и водорода с получением аммиака по уравнению реакции

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 112 \text{ кДж (при } 500°\text{C и 30 МПа)}$$

Этот метод имеет экономическое и технологическое преимущество перед остальными способами связывания элементарного азота.

Первый завод по производству синтетического аммиака был построен в 1913 г., и за короткий период (15—20 лет) аммиачный метод практически полностью вытеснил все остальные способы.

---

* Энгельс Ф. Диалектика природы. М., Госполитиздат, 1955, с. 244.

2. Производство азотоводородной смеси и очистка ее для синтеза аммиака

Азот для приготовления азотоводородной смеси получают методом сжижения воздуха с последующей ректификацией, осуществление которой возможно благодаря различной температуре кипения отдельных компонентов. Под атмосферным давлением азот кипит при —195,8°С, кислород — при —183°С. Разница в 12,8°С вполне достаточна, чтобы жидкий воздух разделить ректификацией на технически чистые азот и кислород.

Водород для синтеза аммиака может быть получен: 1) конверсией метана (или его газообразных гомологов) с водяным паром; 2) конверсией оксида углерода с водяным паром; 3) крекингом метана; 4) электролизом воды; 5) разделением коксового газа (см. гл. VIII). Основное значение имеют методы конверсии метана и оксида углерода, а также разделение коксового газа.

Полученные одним из указанных способов газы — азот и водород — смешиваются в определенном соотношении и подаются на синтез аммиака. Однако чаще всего процесс синтеза аммиака ведут не из азота и водорода, полученных раздельно, а из азотоводородной смеси, которую обычно готовят конверсией метана и оксида углерода с водяным паром и кислородом воздуха (см. с. 223—227).

Катализаторы конверсии метана, конверсии оксида углерода и синтеза аммиака отравляются некоторыми примесями, обычно присутствующими в газовой смеси. Особенно сильным ядом для катализаторов являются сероводород и органические соединения серы, поэтому газ тщательно очищают от этих примесей.

Извлечение сероводорода из газов может осуществляться сухими и мокрыми методами.

К сухим методам относится поглощение сероводорода твердой массой, состоящей из гидроксида железа, с добавкой оксида кальция и древесных опилок. На этой массе сероводород взаимодействует с активным гидроксидом железа с образованием сульфида железа:

$$Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 \cdot x\,H_2O + 3H_2O$$

Сульфид железа затем окисляется воздухом:

$$2Fe_2S_3 \cdot x\,H_2O + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O + 6S$$

Масса, в которой накопилось до 50% серы, выгружается и используется как сырье для производства сернистого газа.

Из *мокрых методов* наибольшее распространение имеют циклические способы поглощения сероводорода мышьяково-содовым раствором и раствором этаноламина. По первому методу процесс заключается в поглощении H_2S в абсорбере щелочным раствором окситио мышьяковых солей:

$$Na_3AsS_3O + H_2S \rightarrow Na_3AsS_4 + H_2O$$

Вытекающий из абсорбера раствор поступает в регенератор, где продувается воздухом; при этом выделяется элементарная сера:

$$Na_3AsS_4 + 0,5O_2 \rightarrow Na_3AsS_3O + S$$

Раствор вновь возвращается в абсорбер.

Поглощение сероводорода раствором моноэтаноламина $NH_2CH_2CH_2OH$ в абсорбере происходит при температуре 20—30°С по уравнению реакции

$$2NH_2CH_2CH_2OH + H_2S \rightleftarrows S(NH_3CH_2CH_2OH)_2$$

В десорбере поднимают температуру до 100°С и изменяют направление этой реакции. При этом получают концентрированный сероводород и регенерируют абсорбент.

Очистка конвертированного газа. В конвертированном газе наряду с азотом и водородом содержатся диоксид углерода, а также небольшие количества сероводорода (до 0,1%). Оксид углерода и сероводород являются сильными ядами для катализатора синтеза аммиака, поэтому синтез-газ должен быть тщательно очищен от этих примесей.

Очистку газа осуществляют различными методами: 1) адсорбцией примесей твердыми сорбентами; 2) абсорбцией жидкими сорбентами; 3) конденсацией примесей глубоким охлаждением; 4) каталитическим гидрированием. Очистка твердыми сорбентами в промышленной практике встречается редко. Очистка методом конденсации с применением глубокого холода используется при получении азотоводородной смеси из коксового газа. Каталитическое гидрирование применяется как завершающаяся стадия очистки для удаления небольших количеств CO, CO_2 и O_2 в колонне предкатализа, устанавливаемой непосредственно перед колонной синтеза аммиака. Большое значение в промышленной практике имеет метод очистки жидкими сорбентами, в основе которого лежат типичные абсорбционно-десорбционные процессы.

Очистка конвертированного газа от CO_2 осуществляется в две стадии: 1) поглощением холодной водой под давлением 1,6—2,5 МПа; 2) поглощением оставшегося диоксида углерода водными растворами щелочей или этаноламина. Благодаря хорошей абсорбционной способности моноэтаноламина по отношению не только к CO_2, но и к H_2S происходит и тонкая очистка газа от сероводорода. Процесс отмывки газа от CO_2 ведут в скрубберах — башнях с насадкой, орошаемых сверху противотоком к газу холодной водой. Остаточное содержание CO_2 в отмытом газе 1,5—2%.

Вторая стадия очистки от CO_2 и H_2S — поглощение водными растворами щелочей или чаще моноэтаноламина также осуществляется в промывных башнях с насадкой. CO_2 абсорбируется моноэтаноламином при 35—40°С по уравнению реакции

$$2NH_2CH_2CH_2OH + H_2O + CO_2 \rightleftarrows (OHCH_2CH_2NH_3)_2 \cdot CO_3$$

Образовавшиеся в результате абсорбции карбонаты или гидрокарбонаты амина диссоциируют при 105—125°С с выделением CO_2 и регенерацией моноэтаноламина, который после охлаждения снова подается на абсорбцию. Выделившийся высококонцентрированный диоксид углерода (до 99% CO_2) можно использовать в производстве карба-

мида, соды, сухого льда и т. п. После очистки в синтез-газе остается не более 0,003% CO_2.

Очистка от оксида углерода чаще всего производится аммиачными растворами солей меди (I), поглощающих CO с образованием комплексных соединений. Применяют соли слабых кислот — угольной, муравьиной и уксусной.

Поглотительная способность медноаммиачных растворов невелика, но сильно растет с повышением давления и снижением температуры поглотителя. Этим обусловливается применение при очистке газа от CO высокого давления (до 30 МПа) и температуры поглотителя около 10°C. Регенерация медноаммиачного раствора осуществляется снижением давления до атмосферного и нагреванием раствора до температуры примерно 80°C. Регенерированный раствор вновь поступает на абсорбцию. После очистки от CO содержание его в газе не превышает 0,002%.

В последнее время для очистки газов от оксида углерода все шире применяют жидкий азот, через который барботирует очищаемый газ. При этом вследствие конденсации происходит весьма тонкая очистка газов не только от оксида углерода, но и кислорода.

3. Синтез аммиака. Физико-химические основы

В основе процесса синтеза аммиака лежит обратимая экзотермическая реакция, протекающая с уменьшением газового объема:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 - 112 \text{ кДж } (500°C \text{ и } 30 \text{ МПа})$$

Равновесие этой реакции в соответствии с принципом Ле Шателье может быть смещено вправо снижением температуры и повышением давления. Причем для получения примерно 97% превращения азота и водорода в аммиак при 400°C необходимо применять давление выше 350 МПа. С понижением температуры равновесный выход также уве-

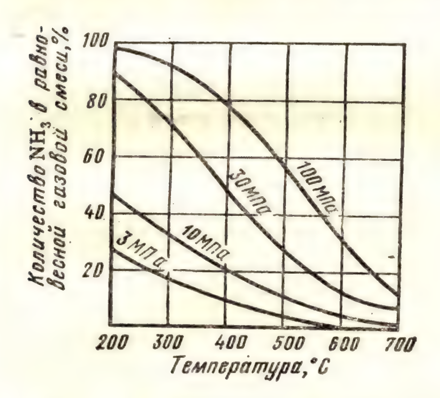


Рис. 103. Зависимость равновесного выхода аммиака от температуры для различных давлений

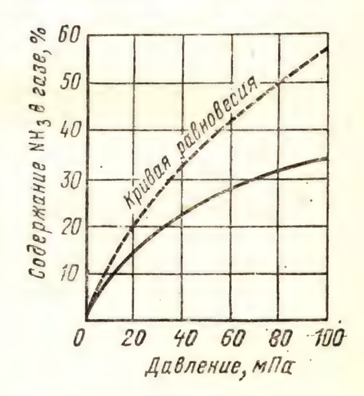


Рис. 104. Зависимость выхода аммиака от давления (объемная скорость 30 000 $ч^{-1}$; t = 500°C; катализатор железный)

личивается. Зависимость равновесного выхода аммиака от температуры и давления приведена на рис. 103. При 450°С и 10 МПа в равновесной газовой смеси содержится всего лишь около 16% NH_3, а при давлении 30 МПа равновесный выход уже составляет 36%. Но влияние давления на фактический выход аммиака характеризуется затухающей кривой (рис. 104). Поэтому применять очень высокие давления экономически невыгодно.

Выход аммиака увеличивается с уменьшением температуры. Однако при этом падает скорость процесса катализа, а следовательно, и общая производительность цеха. Даже при сравнительно высоких температурах активационный энергетический барьер молекул азота слишком велик, и образование аммиака протекает крайне медленно. Для снижения энергии активации процесс синтеза ведут на твердых катализаторах при 400—500°С.

Каталитически на реакцию синтеза действуют многие металлы — марганец, железо, родий, вольфрам, рений, осьмий, платина, уран и др., т. е. элементы, имеющие не полностью застроенные d- и f-ячейки. Наиболее высокую активность проявляют железо, осьмий, рений и уран. Однако осьмий, рений и уран дорогие и опасны в работе.

В промышленности использует разработанный ГИАП железный катализатор, промотированный Al_2O_3, K_2O, CaO и SiO_2, который достаточно активен и стоек к местным перегревам. Соединения серы отравляют катализатор необратимо, а кислород и некоторые его соединения, особенно CO, — обратимо, но очень быстро и даже в ничтожно малых концентрациях.

Механизм действия катализатора в процессе синтеза аммиака может быть представлен как ряд элементарных актов: 1) диффузия азота и водорода из газового объема к поверхности зерна катализатора и в его порах; 2) активированная адсорбция азота и водорода поверхностью катализатора; 3) химическое взаимодействие азота и водорода через промежуточные соединения их с катализатором. В соответствии с представлениями электронной теории катализа водород передает свои электроны катализатору, а азот воспринимает их от катализатора, восстанавливая электронное равновесие. Перегруппировка поверхностных соединений $N \cdot$ Кат и $H \cdot$ Кат проходит последовательно через низшие соединения азота с водородом: имид NH, амид NH_2, и, наконец, аммиак NH_3; 4) десорбция аммиака и диффузия его в газовый объем.

Многочисленными исследованиями установлено, что лимитирующей стадией собственно катализа является активированная адсорбция азота, что достаточно отчетливо видно из уравнения для скорости процесса синтеза аммиака, полученного для состояния, близкого к равновесию:

$$u = \frac{dp_{NH_3}}{d\tau} = \left[k_1 p_{N_2} \left(\frac{p^3_{H_2}}{p^2_{NH_3}} \right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}} \right)^{1-\alpha} \right] \beta, \qquad (IX.1)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций соответственно; p — парциальные давления соответствующих газов; α —

коэффициент, изменяющийся от 0 до 1 в зависимости от степени покрытия поверхности катализатора адсорбированным азотом; β — коэффициент, учитывающий влияние давления на константы скоростей реакций k_1 и k_2. Крайние значения коэффициента α показывают, что скорость катализа определяется скоростью адсорбции азота. Действительно, при отсутствии адсорбции N_2 т. е. при $\alpha = 0$

$$u_1 = kp_{N_2} - k_2 \frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}}, \tag{IX.2}$$

идет практически обратная реакция — диссоциация аммиака. При полном покрытии поверхности катализатора азотом, т. е. при $\alpha = 1$

$$u_2 = k_1 p_{N_2} \frac{p^2_{H_2}}{p^2_{NH_3}} - k_2 \tag{IX.3}$$

практически протекает лишь прямая реакция. В условиях производства $\alpha \leqslant 0{,}5$.

Зависимость константы скорости прямой и обратной реакций от температуры определяется по уравнению Аррениуса [см. уравнение (III.40)]. Входящая в это уравнение кажущаяся энергия активации прямой реакции для двухпромотированного железного катализатора составляет 176 кДж/моль.

Обычно активность катализатора характеризуют при помощи константы скорости k, пропорциональной k_1. При высоких давлениях константа скорости реакции k становится также функцией общего давления:

P, МПа	0,1	10	20	30	50
k/k_p	1,00	0,92	0,80	0,75	0,65

Значение константы скорости k и количество аммиака в газовой фазе связаны между собой соотношением

$$k = P^{0,5}\; V_0 \int\limits_{N_1}^{N_2} \frac{N_{NH_3}\left(1 - N_{NH_3}\right) dN_{NH_3}}{\left(1 + N_{NH_3}\right)^2 \left[L^2\left(1 - N_{NH_3}\right)^4 - N^2_{NH_3}\right]}, \tag{IX.4}$$

где N_{NH_3} — молярная доля аммиака; V_0 — объемная скорость газа, приведенная к нулевому содержанию аммиака.

Объемная скорость связана с объемной скоростью на входе V_0' и на выходе V_0'' следующим соотношением:

$$V_0 = V_0'\left(1 - N'_{NH_3}\right) = V_0''\left(1 - N''_{NH_3}\right), \tag{IX.5}$$

где N'_{NH_3} и N''_{NH_3} — молярная доля аммиака в газе на входе в аппарат и на выходе из него соответственно.

Параметр L можно рассчитать по уравнению

$$L = \frac{N^*_{NH_3}}{\left(1 - N^*_{NH_3}\right)^2}, \tag{IX.6}$$

где $N^*_{NH_3}$ — равновесная молярная доля аммиака в газовой фазе.

Для приближенных расчетов обычно пользуются формулой

$$k = -0{,}5P^{0{,}5}\ V_0\ \left(1 - N_{NH_3}\right)^{3{,}5} \ln\left[1 - \frac{N^2_{NH_3}}{L^2\ \left(1 - N_{NH_3}\right)^4}\right]. \qquad (IX.7)$$

Таким образом, скорость реакции и, следовательно, производительность цеха синтеза в сильной степени зависят от объемной скорости, температуры процесса и давления в системе.

Зависимость выхода аммиака от объемной скорости и температуры катализа при давлении 30 МПа на железном катализаторе приведена на рис. 105, из которого видно, что для каждой объемной скорости имеется оптимальная температура, которой соответствует максимальный выход аммиака, а также с увеличением объемной скорости выход аммиака уменьшается.

Между объемной скоростью и выходом аммиака существует определенная связь через производительность катализатора, под которой понимается съем аммиака (кг) с 1 $м^3$ контактной массы в течение 1 ч:

$$G = 0{,}77VN_{NH_3}, \qquad (IX.8)$$

где 0,77 — масса 1 $м^3$ аммиака при нормальных условиях; N_{NH_3} — молярная доля аммиака в газе после катализа.

Увеличение объемной скорости от 15 000 до 120 000 $ч^{-1}$, т. е. в 8 раз снижает максимальный выход аммиака менее чем в два раза (рис. 105). Следовательно, увеличение объемной скорости повышает производительность катализатора, так как произведение VN_{NH_3} несмотря на уменьшение N_{NH_3} возрастает. На рис. 106 приведена зависимость производительности контактной массы от объемной скорости при различных давлениях. Таким образом, увеличение объемной ско-

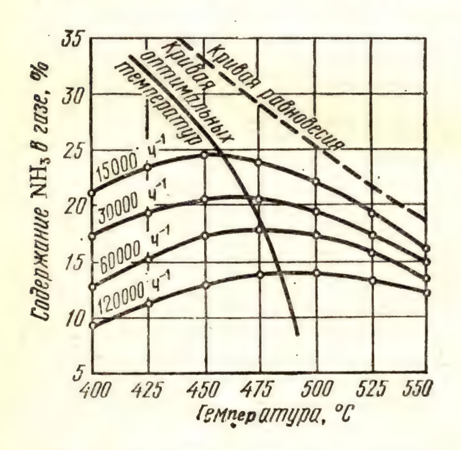


Рис. 105. Зависимость выхода аммиака от температуры при различных объемных скоростях азотоводородной смеси ($P = 30$ МПа)

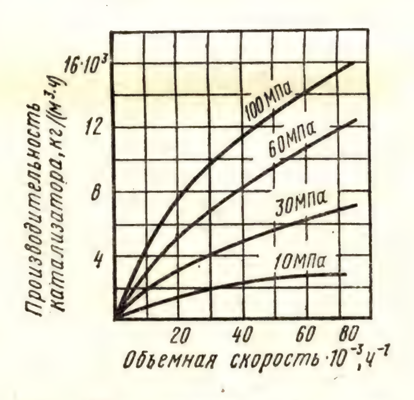


Рис. 106. Зависимость производительности катализатора от объемной скорости при различных давлениях ($t = 500$°C)

рости газа приводит к росту производительности всей установки в целом, но к некоторому уменьшению выхода аммиака за один цикл. Это характерно для многих процессов, при осуществлении которых используют циклические схемы производства.

Синтез аммиака является типичным циклическим процессом, позволяющим непрореагировавшую азотоводородную смесь снова возвращать в производство после выделения из нее образовавшегося аммиака. Поэтому в таком процессе возможно значительное увеличение объемной скорости. Первые заводы работали при $V_0 = 5000$ — — 10 000 ч$^{-1}$. В настоящее время большинство заводов работают с объемной скоростью до 40 000 ч$^{-1}$. Выбор объемной скорости решается с учетом экономических соображений. С увеличением объемной скорости производительность в целом возрастает, но при этом возрастает и объем непрореагировавших газов, которые необходимо возвращать в цикл, что вызывает увеличение расхода электроэнергии на транспортировку газов, их нагревание, охлаждение, увеличение размеров трубопроводов и реакционной аппаратуры. Другим серьезным препятствием к увеличению V_0 является нарушение автотермичности процесса синтеза. При больших объемных скоростях газа в реакцию вступает меньшая доля азота и водорода и теплоты реакции оказывается недостаточно для поддержания необходимой температуры в колонне синтеза. Большие объемные скорости в сочетании с соблюдением оптимального температурного режима (по кривой оптимальных температур, см. рис. 105), применением азотоводородной смеси высокой степени чистоты и использованием достаточно активных контактных масс должны обеспечить большую производительность цехов синтеза аммиака при высоких экономических показателях процесса.

4. Способы производства аммиака

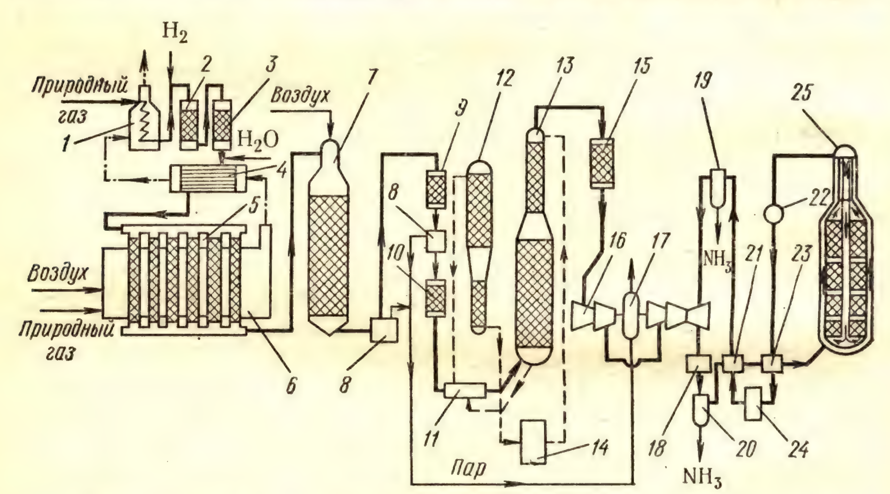
Промышленные способы синтеза аммиака в зависимости от применяемого давления можно разделить на три группы: 1) под низким давлением до 10 МПа; 2) средним до 20—30 МПа и 3) высоким давлением до 75—100 МПа. В настоящее время в мировой азотной промышленности большая часть синтетического аммиака производится в системах среднего давления.

При проектировании новых крупных промышленных установок на основе последних достижений науки и техники необходимо добиваться максимального снижения энергоматериальных и капитальных затрат, получать низкую себестоимость выпускаемой продукции и высокую производительность труда. В производстве аммиака эта цель достигается созданием крупных агрегатов в одну технологическую нитку с возможно более полной утилизацией низкопотенциальной и высокопотенциальной теплоты.

Высокопотенциальная теплота дымового и конвертированного газов используется для получения пара высокого давления, применяемого в турбинах, служащих приводом компрессоров. Низкопотенциальная теплота используется для получения технологического пара низкого давления, подогрева воды, получения холода и

т. п. В новых системах широко применяются аппараты воздушного охлаждения, позволяющие сократить расходы воды. На рис. 107 приведена схема агрегата мощностью 1500 т/сут, включающая двухступенчатую паровоздушную конверсию метана, высокотемпературную конверсию СО, моноэтаноламиновую очистку от CO_2, окончательную очистку от СО и CO_2 каталитическим гидрированием (метанирование) и синтез аммиака.

Природный газ под давлением 4 МПа после очистки от серосодержащих соединений смешивается с паром в соотношении 3,7 : 1, подогревается в теплообменнике отходящими газами и поступает в трубчатую печь с топкой, в которой сжигается природный газ. Процесс конверсии метана с водяным паром до образования оксида углерода протекает на никелевом катализаторе при 800—850°С. Содержание метана в газе после первой ступени конверсии составляет 9—10%. Далее газ смешивается с воздухом и поступает в шахтный конвертор, где происходит конверсия остаточного метана кислородом воздуха при 900—1000°С и соотношение пар: газ = 0,8 : 1. Из шахтного конвертора газ направляется в котел-утилизатор, где получают пар высоких параметров (10 МПа, 480°С), направляемый в газовые турбины центробежных компрессоров. Из котла-утилизатора газ поступает на двухступенчатую конверсию оксида углерода. Конверсия осуществляется вначале в конверторе I ступени на среднетемпературном



— — Технологический газ – – – Раствор этаноламина —— Пар —·— Дымовые газы

Рис. 107. Принципиальная схема процесса синтеза аммиака под средним давлением:

1 — подогреватель природного газа; *2* — реактор гидрирования органической серы; *3* — адсорбер сероводорода; *4* — теплообменник; *5* — трубчатая печь — конвертор метана; *6* — топка; *7* — шахтный конвертор метана; *8* — паровой котел; *9* — конвертор СО I ступени; *10* — конвертор СО II ступени; *11* — теплообменник; *12* — регенератор CO_2; *13* — абсорбер CO_2; *14* — воздушный холодильник; *15* — метанатор; *16* — турбокомпрессор с газовой турбиной; *17* — паровая турбина; *18* — аммиачный холодильник; *19* — первичный сепаратор; *20* — вторичный сепаратор; *21* — холодильный теплообменник; *22* — водоподогреватель паровых котлов; *23* — «горячий» теплообменник; *24* — воздушный холодильник; *25* — полочная колонна синтеза

железохромовом катализаторе при 430—470°С, затем в конверторе II ступени на низкотемпературном цинкхроммедном катализаторе при 200—260°С. Между первой и второй ступенями конверсии устанавливают котел-утилизатор. Теплота газовой смеси, выходящей из II ступени конвертора CO, используется для регенерации моноэтаноламинового раствора, выходящего из скруббера очистки газа от CO_2.

Далее газ поступает на очистку от CO_2 в скруббер, орошаемый холодным раствором моноэтаноламина, где при 30—40°С происходит очистка газа от CO_2, CO и O_2. На выходе из абсорбера газ содержит примеси кислородсодержащих ядов (CO до 0,3%, CO_2 30—40 см^3/м^3), которые гидрируют при 280—350°С в метанаторе на никелевом катализаторе. Теплота очищенного газа после метанатора используется для подогрева питательной воды, дальнейшее охлаждение и сепарация выделившейся воды проводятся в аппарате воздушного охлаждения и влагоотделителе (на схеме не показано).

Для сжатия азотоводородной смеси до 30 МПа и циркуляции газа в агрегате синтеза используют центробежный компрессор с приводом от паровой конденсационной турбины. Последнее циркуляционное колесо компрессора расположено в отдельном корпусе или совмещено с IV ступенью. Свежая азотоводородная смесь смешивается с циркуляционной смесью перед системой вторичной конденсации, состоящей из аммиачного холодильника и сепаратора, проходит далее два теплообменника и направляется в полочную колонну синтеза. Прореагировавший газ при 320—380°С проходит последовательно водоподогреватель питательной воды, «горячий» теплообменник, аппарат воздушного охлаждения и «холодный» теплообменник, сепаратор жидкого аммиака и поступает на циркуляционное колесо компрессора. Жидкий аммиак из сепараторов направляется в хранилище жидкого аммиака.

Содержание аммиака в оборотной азотоводородной смеси над жидким аммиаком зависит от температуры и давления. Так, при давлении 30 МПа и температуре —5°С в азотоводородной смеси остается приблизительно 2,5% NH_3.

Основным агрегатом установки синтеза аммиака служит *колонна синтеза*. Колонны синтеза изготавливают из специальных легированных сталей. При высоких температурах и давлении аммиак и особенно водород взаимодействуют со сталью, ухудшая ее механические свойства.

Для снижения температуры стенок холодная азотоводородная смесь, поступающая в колонну синтеза, проходит вдоль внутренней поверхности цилиндрического корпуса колонны. Применяют полочные (см. рис. 66) и трубчатые колонны.

На рис. 108 показана трубчатая колонна синтеза аммиака для системы среднего давления, представляющая собой цилиндр *1* из хромоникелевой стали с толщиной стенок 175 мм, диаметром 1,2—2,4 м и высотой 24 м. В верхней части колонны находится катализаторная коробка *3*, а в нижней — теплообменник *6*, обеспечивающий автотермичность процесса. Катализатор загружается на колосниковую решетку *5*. Для обеспечения равномерного распределения температуры в слой катализатора вводятся двойные трубы *8*, выполняющие

функции теплообменника. Основной газ, поступающий в колонну синтеза сверху, проходит вдоль стенок внутреннего стакана в межтрубном пространстве теплообменника *6* и, нагреваясь за счет теплоты процесса катализа, по центральной трубе поднимается в надкатализаторное пространство. Затем азотоводородная смесь распределяется по теплообменным трубкам (см. рис. 69), опускается по центральной теплообменной трубке вниз и, поднимаясь вверх по кольцевому пространству между внутренней и внешней трубками, нагревается до температуры реакции, охлаждая контактную массу. Далее газ фильтруется через катализатор, на котором происходит синтез. Аммиачно-азотоводородная смесь при 500°C поступает в трубное пространство теплообменника и нагревает свежую порцию азотоводородной смеси. Для регулирования температурного режима в зоне катализа предусматривается подача части (холодного) газа снизу через центральную трубку, минуя теплообменные устройства.

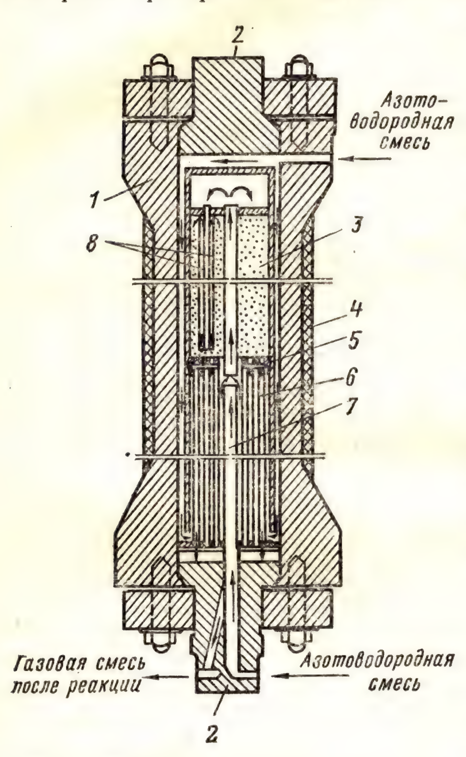


Рис. 108. Колонна синтеза аммиака под средним давлением:

1 — корпус колонны; *2* — крышка; *3* — катализаторная коробка; *4* — теплоизоляция; *5* — колосниковая решетка; *6* — теплообменник; *7* — центральная труба; *8* — теплообменные трубы

Основные направления в развитии аммиачного производства: 1) кооперирование азотной промышленности с промышленностью основного органического синтеза на базе использования природного газа и газов нефтепереработки в качестве сырья; 2) укрупнение как всего производства в целом, так и отдельных систем (применение колонн синтеза диаметром до 2,5 м и т. п.); 3) стремление понизить применяемые давления за счет повышения активности катализатора; 4) применение колонн синтеза с кипящим слоем катализатора; 5) использование теплоты реакции для получения пара.

5. Производство азотной кислоты. Физико-химические основы

Чистая азотная кислота HNO_3 при нормальной температуре — бесцветная жидкость, замерзающая при 41°C, кипящая при 86°C. Максимальную температуру кипения 121,9°C имеет раствор, содер-

жащий 68,4% HNO_3, представляющий собой азеотропную смесь. Отечественная промышленность выпускает азотную кислоту двух видов: разбавленную с содержанием 50—60% HNO_3 и концентрированную, содержащую 96—98% HNO_3. Разбавленная кислота используется в основном для производства азотосодержащих минеральных удобрений и в наибольшем количестве для получения аммиачной селитры, одного из концентрированных азотных удобрений. Крепкая азотная кислота потребляется для производства взрывчатых веществ, красителей, пластических масс, нитролаков, кинопленки и других важнейших продуктов. Азотную кислоту производят из аммиака.

Производство разбавленной азотной кислоты из аммиака складывается из следующих стадий:

1) контактное окисление аммиака до оксида азота (II):

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O + 907 \text{ кДж} \qquad \text{(а)}$$

2) окисление NO до NO_2:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 + 112 \text{ кДж} \qquad \text{(б)}$$

3) абсорбция диоксида азота водой с образованием разбавленной азотной кислоты:

$$3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO + 136 \text{ кДж} \qquad \text{(в)}$$

Выделяющийся при этом оксид азота (II) окисляется до диоксида и снова абсорбируется.

Контактное окисление аммиака. При окислении аммиака кроме основной реакции (а) могут протекать и другие процессы:

$$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O + 1105 \text{ кДж} \qquad \text{(г)}$$

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O + 1270 \text{ кДж} \qquad \text{(д)}$$

$$4NH_3 + 6NO \rightarrow 5N_2 + 6H_2O \qquad \text{(е)}$$

которые приводят к непроизводительному расходованию аммиака.

Равновесие реакций окисления аммиака (а) — (б) в условиях производства полностью смещено вправо. Вычисленные для реакций (а) и (д) константы равновесия при 750°С имеют ничтожно малые значения:

$$K_{(а)} = \frac{p^4_{NH_3} p^5_{O_2}}{p^4_{NO} p^6_{H_2O}} = 10^{-60}, \qquad \text{(IX.9)}$$

$$K_{(д)} = \frac{p^4_{NH_3} p^3_{O_2}}{p^2_{N_2} p^6_{H_2O}} = 10^{-76}. \qquad \text{(IX.10)}$$

Следовательно, превращение аммиака в конечные продукты при 750°С достигает почти 100%. Общая скорость процесса определяется соотношением скоростей реакций (а) — (е). В отсутствие катализатора наиболее быстрой является реакция окисления до элементарного азота. Естественно, что в азотнокислотном производстве *процесс окисления производят на катализаторах*, обладающих избирательностью

действия, т. е. на таких катализаторах, которые резко ускоряют реакцию получения NO по сравнению с прочими реакциями окисления аммиака.

В азотнокислотной промышленности в основном применяют платиновые катализаторы. Процесс окисления аммиака на платиновом катализаторе относится к числу наиболее быстрых каталитических реакций, известных в настоящее время. В производственных условиях практически полное окисление аммиака достигается за $(1-2) \cdot 10^{-4}$ с.

С к о р о с т ь к а т а л и т и ч е с к о г о о к и с л е н и я аммиака зависит от технологического режима процесса и конструкции контактного аппарата. На высокоактивных платиноидных катализаторах процесс протекает в диффузионной области. На менее активных (оксидных) катализаторах при пониженных температурах и хорошем перемешивании газовой смеси окисление аммиака определяется скоростью каталитических актов, т. е. протекает в кинетической области.

П о в ы ш е н и е т е м п е р а т у р ы способствует увеличению не только скорости химической реакции, но и коэффициента диффузии аммиака в смеси. Поэтому повышение температуры — эффективное средство увеличения скорости процесса окисления, протекающего как в кинетической, так и в диффузионной области. Однако повышение температуры катализа выше 800—850°С быстро снижает выход NO и повышает выход элементарного азота (рис. 109) за счет реакции (д), а также термической диссоциации NH_3 и других вредных побочных реакций. На платиновом катализаторе поддерживают температуру от 800°С при атмосферном давлении и до 900°С при повышенном давлении, при котором время контакта сильно уменьшается и побочные реакции практически не успевают протекать. На низкоактивных неплатиновых оксидных катализаторах время соприкосновения необходимо увеличивать в десятки раз по сравнению с платиновым. Оптимальная температура снижается до 700—750°С.

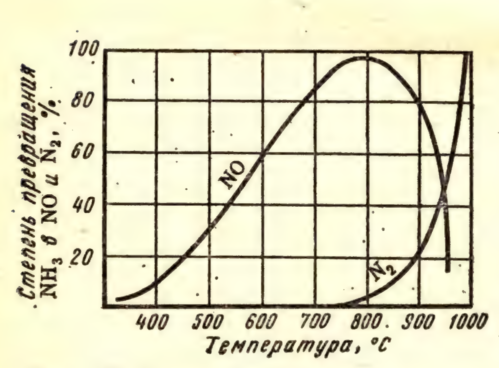


Рис. 109. Зависимость степени превращения аммиака от температуры (τ = = const, катализатор Pt—Pd—Rh)

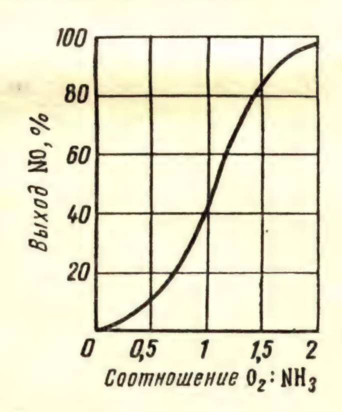


Рис. 110. Зависимость выхода оксида азота от отношения концентраций кислорода и аммиака

Повышение давления ускоряет процесс окисления NH_3, так как увеличиваются концентрации реагирующих компонентов в реакционном объеме. Кроме того, при повышенном давлении увеличивается производительность катализатора вследствие уменьшения объема газовой смеси, который обратно пропорционален давлению.

Однако при повышенном давлении существенно возрастает унос мельчайших частичек платины с газами, что удорожает товарную кислоту, поскольку платина имеет высокую стоимость, а процесс извлечения ее из кислоты сложен. При повышении давления необходимо увеличивать толщину стенок аппаратуры, в результате чего возрастает ее стоимость. Поэтому применяют давление 0,2—1 МПа.

Состав газовой смеси влияет на температурный режим и общую скорость процесса, особенно если лимитирует не диффузия, а химическая реакция между NH_3 и O_2. По уравнению реакции (а) на 1 моль NH_3 расходуется 1,25 моль O_2, однако при таком соотношении компонентов выход оксида азота (II) не превышает 65%, т. е. очень мал (рис. 110). Для увеличения степени окисления аммиака на практике применяют соотношение $O_2 : NH_3 = 1{,}8—2{,}0$, что соответствует содержанию аммиака в аммиачно-воздушной смеси 9,5—10,5 (об. доли в %). Следует учитывать, что при обычной температуре смесь аммиака с воздухом взрывоопасна в интервале 16—27% NH_3. При повышении температуры границы взрывоопасности расширяются.

Промышленные катализаторы процесса окисления аммиака представляют собой сплав платины с 4% Pd и 3% Rh. Платиноидные катализаторы выполняют в виде сеток из тонкой проволоки диаметром 0,06—0,09 мм, имеющих 1024 отверстия в 1 см². Сетки эти для создания определенного времени контактирования скрепляются в виде пакета, устанавливаемого в контактном аппарате.

На 1 м² активной поверхности контактной сетки под атмосферным давлением можно окислить до 600 кг, а при давлении 0,8 МПа — до 3000 кг аммиака в сутки. Однако при работе под давлением 0,8 МПа и более платиновый катализатор разрушается быстрее. Если под атмосферным давлением унос платины на 1 т азотной кислоты составляет 0,04—0,06 г, то при повышенном он достигает уже 0,3—0,4 г. Часть Pt улавливается и регенерируется, но и при этом расходы платины составляют значительную часть себестоимости азотной кислоты.

С целью экономии платины применяют двухстадийное контактирование, при котором аммиак частично окисляется на платиноидных сетках, а затем доокисляется в слое неплатинового зернистого катализатора. В качестве неплатиновых катализаторов применяют различные композиции оксидов или солей, в том числе оксиды железа или хрома, соли кобальта.

Удельная производительность платинового катализатора велика благодаря высокой скорости реакции окисления. Если скорость всего процесса окисления определяется скоростью диффузии аммиака в газе, то интенсивность работы катализатора I [кмоль/(м² · с · Па)] будет характеризоваться уравнением

$$I = D/(RTl),\qquad (IX.11)$$

где D — коэффициент диффузии аммиака в воздухе; R — молярная газовая постоянная; T — абсолютная температура; l — средняя длина диффузионного пути молекулы аммиака.

Активность катализаторов может сильно понижаться вследствие отравления некоторыми примесями, имеющимися в газовой смеси, или же в результате экранирующего действия механических взвесей. К наиболее сильным контактным ядам процесса окисления аммиака принадлежат соединения серы и фосфора.

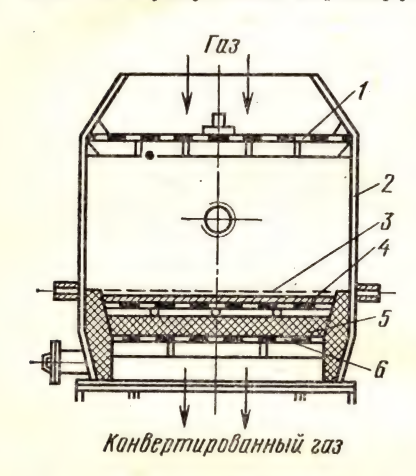


Рис. 111. Контактный аппарат:

1 — распределительная решетка; *2* — корпус аппарата; *3* — платиноидная сетка; *4* — слой неплатинового катализатора; *5* — насадка; *6* — опорная решетка

В промышленности применяется несколько типов контактных аппаратов для окисления аммиака. Однако все они имеют приблизительно одинаковый принцип действия.

При работе под атмосферным давлением на платиноидном катализаторе в аппарате устанавливают пакет из 3—4 сеток. При повышенном давлении устанавливают до 18 сеток. При двухстадийном контактировании (рис. 111) число платиноидных сеток может быть снижено до 1—3 (при повышенном давлении).

Окисление оксида азота (II) до диоксида. Нитрозные газы, полученные при окислении аммиака, содержат около 20 об. долей в % NO, кислород, азот и пары воды. Для получения азотной кислоты оксид азота (II) необходимо окислить до диоксида. Окисление NO кислородом воздуха протекает по следующей обратимой реакции:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 - 112\ \text{кДж}$$

Процесс этот сопровождается уменьшением газового объема и выделением теплоты. Следовательно, в соответствии с принципом Ле Шателье снижение температуры и повышение давления будут сдвигать равновесие этой реакции в правую сторону. Ниже приведены значения константы равновесия реакции окисления

$$K_p = p^{*2}_{NO_2} / p^{*2}_{NO}\, p^{*}_{O_2}\qquad (IX.12)$$

для различных температур:

t, °C	20	100	200	300	500	700	900
K_p, МПа$^{-1}$	$1{,}24\cdot10^{13}$	$1{,}82\cdot10^{7}$	$7{,}41\cdot10^{3}$	$4{,}55\cdot10$	$8{,}5\cdot10^{-2}$	$2{,}12\cdot10^{-3}$	$1{,}51\cdot10^{-4}$

из которых видно, что при температурах до 100°C реакция практически полностью протекает в сторону образования NO_2. При более высокой температуре равновесие сдвигается в левую сторону и при тем-

пературе выше 700°C образования диоксида азота практически не происходит. Следовательно, в горячих нитрозных газах, выходящих из контактного аппарата, NO_2 отсутствует, и для получения его готовую смесь необходимо охладить до температуры ниже 100°C. Эта реакция окисления примечательна тем, что в отличие от подавляющего большинства химических превращений скорость ее с повышением температуры падает. При 0°C реакция протекает в 12 раз, а при 300°C — в 30 раз медленнее, чем при — 130°C. Таким образом, для увеличения скорости превращения NO в NO_2 реакционную смесь энергично охлаждают.

Степень окисления NO возрастает при повышении давления. В установках, работающих под атмосферным давлением, окисление оксида азота с последующей абсорбцией NO_2 водой проводят лишь на 92—93%, а при повышенном давлении окисляют NO и абсорбируют водой уже 98—99% исходного оксида азота. Поэтому в азотнокислотных цехах, работающих при атмосферном давлении, приходится устанавливать дополнительную громоздкую аппаратуру для частичного окисления и абсорбции смеси NO и NO_2 щелочами. В цехах, работающих под давлением, можно ограничиться водной абсорбцией.

При окислении оксида азота может протекать реакция ассоциации NO_2 с образованием димера:

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 57 \text{ кДж}$$

Скорость этой реакции очень велика, а равновесие с повышением давления и уменьшением температуры сдвигается в правую сторону.

Таким образом, в нитрозных газах, поступающих на абсорбцию, содержатся NO_2, N_2O_4, O_2, N_2O, NO, N_2, пары воды и др.

Абсорбция диоксида азота и его димера протекает по схемам:

$$2NO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + HNO_2 + 116 \text{ кДж}$$

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + HNO_2 + 59 \text{ кДж}$$

Получающаяся при этом азотистая кислота неустойчива и разлагается:

$$3HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2NO + H_2O - 76 \text{ кДж}$$

Поэтому суммарно взаимодействие NO_2 с водой можно представить уравнением реакции

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO + 136 \text{ кДж}$$

Поглощение диоксида азота водой — типичный хемосорбционный процесс в системе газ — жидкость.

В производстве необходимо получать кислоту возможно большей концентрации. При этом увеличивается упругость оксидов азота над раствором кислоты, что снижает движущую силу процесса и, следовательно, общую скорость процесса. Для сдвига равновесия в сторону образования HNO_3 необходимо снижать температуру, а также повышать давление. При абсорбции оксидов азота используют принцип противотока, т. е. наиболее концентрированный газ встречается с

концентрированной кислотой, а в конце абсорбции остатки NO_2 поглощаются наиболее слабой кислотой.

Вследствие экзотермичности процесса абсорбции температура вытекающей продукционной кислоты обычно составляет не менее 50°С, поэтому в установках, работающих под атмосферным давлением, получается кислота, содержащая лишь около 50% HNO_3. В установках, работающих под давлением 0,6 ÷ 0,8 МПа, можно получить 58—60%-ную кислоту. Поднимая давление до 5 МПа, в установках прямого синтеза HNO_3 из оксидов азота и кислорода получают кислоту концентрацией 98% HNO_3.

6. Производство разбавленной азотной кислоты

Для получения разбавленной азотной кислоты из аммиака в промышленности используются три системы: 1) *под атмосферным давлением*; 2) *под повышенным давлением* и 3) *комбинированные*, в которых окисление аммиака осуществляется под атмосферным давлением, а окисление оксида азота и абсорбция NO_2 водой — под повышенным. Принципиальная технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты под атмосферным давлением представлена на рис. 112.

Воздух поступает в систему через заборную трубу, устанавливаемую в местности с чистым воздухом, как правило, вдали от территории завода. Для очистки воздуха от механических и химических примесей устанавливается ситчатый пенный промыватель *1* и картонный фильтр *2*. Аммиак, поступающий со склада, также очищается от примесей в картонном фильтре *3*. Транспортировка газов через систему осуществляется при помощи аммиачно-воздушного вентилятора *4*. Далее газовая смесь проходит в контактный аппарат *5*. Горячие нитрозные газы с температурой около 800°С поступают в котел-утилизатор *6*, где вырабатывается пар, а температура газов снижается до 250°С. Затем газы охлаждаются водой примерно до 30°С

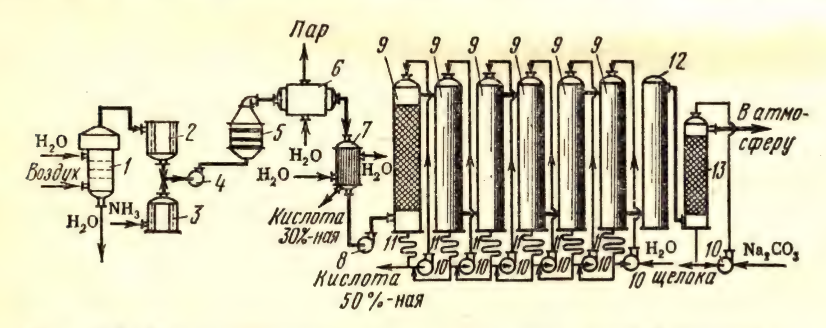


Рис. 112. Технологическая схема производства азотной кислоты под атмосферным давлением:

1 — пенный промыватель; *2*, *3* — картонные фильтры; *4* — аммиачно-воздушный вентилятор; *5* — контактный аппарат; *6* — котел-утилизатор; *7* — кожухотрубный холодильник; *8* — газодувка; *9* — абсорбционные башни; *10* — циркуляционные насосы; *11* — водяной холодильник; *12* — окислительная башня; *13* — санитарная башня

в кожухотрубных холодильниках *7* (на схеме показан один). При этом происходит конденсация водяных паров и в небольшой степени окисление оксида азота до диоксида, который, частично поглощаясь конденсатом, дает разбавленную азотную кислоту.

После этого нитрозные газы газодувкой *8* подаются в абсорбционные башни *9*, заполненные насадкой из кислотоупорных колец. Последняя по ходу газа башня орошается водой, а из первой башни отбирается продукционная кислота. Циркуляция кислоты в системе осуществляется насосами *10*. Для охлаждения разогретой кислоты, вытекающей из башен, служат водяные холодильники *11*. В поглотительных башнях перерабатывается примерно 92% оксидов азота. Кроме того, в процессе абсорбции выделяется NO. Поэтому за абсорбционными башнями устанавливается окислительная башня *12*, где происходит частичное окисление NO до диоксида азота. Далее газы поступают в башню *13* (обычно две) для поглощения NO и NO_2 раствором соды с образованием так называемых нитрит-нитратных щелоков. Вместо раствора соды можно применять раствор едкого натра или $Ca(OH)_2$. Обезвреженные таким образом выхлопные газы выбрасываются в атмосферу.

Концентрированную азотную кислоту производят прямым синтезом концентрированного NO с кислородом и водой под давлением. Помимо прямого синтеза применяют концентрирование разбавленной HNO_3 путем перегонки ее с концентрированной серной кислотой, выполняющей роль водоотнимающего средства.

ГЛАВА X
ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

1. Свойства, применение и способы получения серной кислоты

Свойства. В технике под серной кислотой подразумевают любые смеси триоксида серы с водой. Моногидрат, или безводная серная кислота H_2SO_4, — тяжелая, маслянистая жидкость, смешивающаяся с водой в любых соотношениях. При разбавлении серной кислоты водой выделяется большое количество теплоты (теплота разбавления). Так, при разбавлении 100%-ной серной кислоты до концентрации 80% выделяется на 1 моль SO_3 36 кДж теплоты. Плотность моногидрата при 0°C составляет 1,85 г/см³, температура кипения 296,7°C. Раствор SO_3 в 100%-ной серной кислоте называется олеумом.

Отечественная сернокислотная промышленность выпускает несколько сортов серной кислоты, отличающихся концентрацией основного вещества и содержанием примесей. Основные сорта серной кислоты: техническая серная кислота (купоросное масло) — 92,5% H_2SO_4, олеум — 18,5% свободного SO_3 в моногидрате, башенная кислота (полученная нитрозным способом) — 75% H_2SO_4, аккумуляторная и реактивная кислота, в которых строго регламентированы примеси.

Применение. Высокая активность серной кислоты и сравнительно небольшая стоимость определяют огромные масштабы ее производ-

ства и чрезвычайно разнообразное применение почти во всех отраслях народного хозяйства.

Наиболее крупным потребителем серной кислоты является производство минеральных удобрений: суперфосфата, сульфата аммония и др. В Советском Союзе около 40% всей производимой серной кислоты расходуется на получение минеральных удобрений. Значительная часть фосфорной, соляной, уксусной и некоторых других кислот производится при помощи серной кислоты. В металлообрабатывающей промышленности серная кислота применяется для снятия ржавчины с поверхности черных металлов при подготовке их к защитным и декоративным покрытиям лаками и цветными металлами. Большие количества серной кислоты расходуются на очистку нефтепродуктов. Производства красителей, лаков, красок, лекарственных веществ, некоторых пластических масс, многих ядохимикатов, эфиров, спиртов были бы невозможны в современных масштабах без серной кислоты. Разбавленные растворы серной кислоты или ее солей применяют в производстве искусственного шелка, в текстильной промышленности. В пищевой промышленности серная кислота используется для приготовления крахмала, патоки и других продуктов. Транспорт использует свинцовые сернокислотные аккумуляторы. В процессах нитрования для производства многих органических соединений, в том числе и большинства взрывчатых веществ, также применяется серная кислота.

Способы производства. Серная кислота известна очень давно. Первое упоминание о ней относится к 940 г. В настоящее время серная кислота производится двумя основными способами: контактным и нитрозным. Контактный способ разработан в конце XIX и начале XX в. Этот способ эффективен, отвечает высокому уровню современной технологии и потому вытесняет нитрозный способ, существующий уже более 200 лет.

Первая стадия сернокислотного производства по любому методу состоит в получении сернистого газа сжиганием серосодержащего сырья. После очистки сернистого газа (особенно в контактном методе) его окисляют до триоксида серы, который соединяется с водой с получением серной кислоты. Окисление SO_2 в SO_3 в обычных условиях протекает крайне медленно. Для ускорения этой стадии процесса применяют катализаторы.

В контактном методе производства серной кислоты окисление SO_2 в SO_3 осуществляется на твердых контактных массах. Благодаря усовершенствованию контактного способа производства себестоимость более чистой и высококонцентрированной контактной серной кислоты лишь незначительно выше, чем башенной. Поэтому в СССР строятся лишь контактные цехи. В настоящее время свыше 90% всей кислоты производится контактным способом.

При нитрозном способе катализатором служат оксиды азота. Окисление происходит в основном в жидкой фазе и осуществляется в башнях с насадкой. Поэтому нитрозный способ по аппаратурному признаку называют башенным.

2. Производство сернистого газа

Сернистый газ представляет собой смесь диоксида серы с азотом, кислородом и другими примесями.

Сернистый газ используется не только при получении серной кислоты, но и в некоторых других производствах, например, целлюлозы сульфитным методом, сульфита натрия, хлористого сульфурила и т. п. Все эти производства потребляют сернистый газ, получаемый обжигом серосодержащего сырья.

Сырье. Сырьем для производства сернистого газа могут служить природные минералы и отходы других производств, содержащие серу.

В природе сера встречается в основном в трех видах: 1) элементарная самородная сера, механически смешанная с другими минералами; 2) в сульфидных рудах, таких, как пирит FeS_2, пирротин Fe_nS_{n+1}, медный колчедан $CuFeS_2$, медный блеск CuS_2 и др.; 3) в сульфатах: гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангидрит $CaSO_4$, мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, и др.

В настоящее время в СССР основным сырьем для производства сернистого газа является серный колчедан, представляющий собой пирит с некоторыми примесями. Содержание серы в колчедане обычно колеблется от 35 до 50%. Наиболее значительные месторождения серного колчедана в СССР сосредоточены на Урале, Кавказе и Среднеазиатских республиках.

При переработке сульфидов цветных металлов образуется сернистый газ, который частично используется в сернокислотном производстве. При переработке нефтепродуктов, коксовании углей и получении генераторного газа в качестве побочного продукта образуется сероводород, который улавливают, концентрируют, а затем сжиганием его получают сернистый газ, перерабатываемый в дальнейшем на серную кислоту.

Самым совершенным сырьем для производства сернистого газа служит сера. Элементарную серу получают из самородных руд или как побочный продукт в производстве меди, при очистке газов.

Сера плавится при 113°С и легко сгорает в токе воздуха без образования отходов и побочных продуктов. Однако следует иметь в виду, что сера в несколько раз дороже колчедана и, кроме того, представляет собой ценное химическое сырье для целого ряда других производств.

Большие перспективы как сырье для сернокислотной и других отраслей промышленности имеют сульфаты кальция и натрия.

Производство сернистого газа обжигом серного колчедана. *Процесс обжига пирита*, который можно представить следующим суммарным уравнением реакции*:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 + 3416 \text{ кДж}$$

в действительности состоит из ряда последовательных и параллель-

* При меньшем расходе кислорода реакция протекает до образования смешанного оксида железа (II) и (III).

ных химических реакций, а также диффузионных процессов, которые и лимитируют общую скорость процесса горения. Наряду с FeS_2 разлагаются и сульфиды других металлов, содержащиеся в колчедане. Их оксиды, а также кварц, некоторые алюмосиликаты вместе с оксидом железа и неразложившимся FeS_2 образуют огарок, в котором может содержаться от 0,5 до 3% серы.

При горении сульфида железа на поверхности зерна образуется слой оксидов, толщина которого все увеличивается по мере выгорания серы из пирита, и общая скорость процесса определяется скоростью диффузии газов в порах слоя оксидов. Следовательно, горение пирита протекает во внутридиффузионной области. Скорость гетерогенного горения пирита описывается уравнением

$$\frac{dG_{SO_2}}{d\tau} = kF\Delta C. \qquad (X.1)$$

Ускорить процесс горения можно, увеличивая k, ΔC и F. Для повышения коэффициента массопередачи эффективнее всего поднимать температуру. Однако при 850—1000°С материал в печи спекается в большие агломераты; при этом резко уменьшается реакционная поверхность. Поэтому проводить процесс обжига колчедана можно при вполне определенной температуре, зависящей, во-первых, от химического состава и природы колчедана, а во-вторых, от конструкции печи, в которой осуществляется процесс обжига.

Для увеличения движущей силы процесса ΔC необходимо повышать концентрацию пирита в колчедане и кислорода в зоне обжига. Для повышения концентрации пирита применяют флотационное обогащение, а для повышения концентрации кислорода можно применять воздушное дутье, обогащенное кислородом. Однако такой способ повышения ΔC достаточно дорог и потому почти не используется.

Содержание кислорода в обжиговом газе должно быть вполне определенным (в пределах 8—11%), поскольку он необходим для окисления диоксида серы в триоксид. Соотношение кислорода и диоксида серы в обжиговом газе вычисляется по формуле

$$C_{O_2} = n - \left[m - \frac{n(m-1)}{100}\right] C_{SO_2}, \qquad (X.2)$$

где C_{O_2} и C_{SO_2} — концентрация кислорода и диоксида серы в газе соответственно, об. доли в %; m — отношение числа молекул кислорода, вступающих в реакцию, к числу молекул диоксида серы, образующихся в результате реакции (по суммарному уравнению реакции); n — содержание кислорода в воздухе или азотокислородной смеси, поступающей на горение, об. доли в %.

Для достижения необходимой концентрации кислорода в газовой смеси применяют избыток воздуха против стехиометрического в 1,5—2 раза.

Для снижения внешнедиффузионных торможений, т. е. облегчения подвода кислорода к поверхности зерна, применяют энергичное перемешивание фаз. Процесс же горения пирита лимитируется внутрен-

ней диффузией кислорода, т. е. подводом кислорода внутрь зерна через его поры. Поэтому более эффективный способ повышения скорости сжигания колчедана — увеличение поверхности соприкосновения фаз за счет тонкого измельчения твердого компонента (рис. 113). На практике поэтому применяют тонкомолотый флотационный колчедан с размером частиц от 0,03 до 0,3 мм.

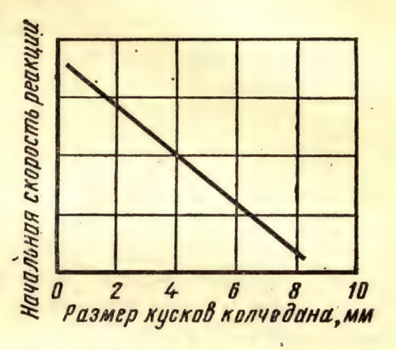


Рис. 113. Зависимость скорости горения колчедана от величины его кусков

Химический состав газа и огарка зависит не только от исходного сырья, но и от конструкции печи, в которой производится обжиг колчедана. Конструкция печи влияет также и на схему дальнейшей очистки и переработки сернистого газа. Поэтому рассмотрим устройство типовых печей для обжига серосодержащего сырья.

Печи для обжига колчедана имеют различную конструкцию. В недалеком прошлом наиболее распространенным типом печей были *механические полочные печи*. Эти печи применялись не только для обжига колчедана, но и для термической обработки сульфидных руд большинства цветных металлов.

Наиболее совершенной из них была механическая полочная печь конструкции Воскресенского химического завода (ВХЗ). В печах ВХЗ с помощью специальных гребков колчедан медленно перемещается сверху вниз по семи полкам. Противотоком к материалу снизу вверх проходит воздух, постепенно обогащаясь диоксидом серы. Печь ВХЗ, имеющая площадь всех сводов 140 м², перерабатывала в сутки в среднем 31,5 т колчедана в пересчете на условный 45%-ный. Интенсивность работы печей ВХЗ в среднем составляла 225 кг/сут с 1 м² сводов печи. В связи с тем что механические печи были сложны в устройстве, малоинтенсивны, дороги в эксплуатации, не обеспечивали достаточного выжигания серы из колчедана и получения обжигового газа с высокой концентрацией SO_2, они были полностью вытеснены гораздо более совершенными печами с кипящим слоем (КС), а также пылевидного обжига.

П е ч и   п ы л е в и д н о г о   о б ж и г а работают по принципу распыления тонкоизмельченного сухого обжигаемого материала (флотационного колчедана) в потоке воздуха. Печь пылевидного обжига (рис. 114) представляет собой стальной цилиндр *1*, футерованный огнеупорным (шамотным) кирпичом *2*. В нижней части печи имеется приспособление для крепления форсунки *4*, распыляющей сжатым воздухом обжигаемый материал. В верхней части печи расположен ряд форсунок по периметру печи для подачи вторичного воздуха на дожигание колчедана в объеме печи. Под напором воздуха пылевидный колчедан поднимается в верхнюю часть печи, смешивается со вторичным воздухом и сгорает. Образовавшийся огарок падает в конусо-

видное дно 3, откуда и удаляется. Газы при температуре около 1000°C выводятся через боковой штуцер печи в котел-утилизатор, где их теплота используется для получения пара, а затем направляются на пылеочистку.

Так как частицы колчедана непрерывно омываются потоком воздуха, создаются благоприятные условия для их сгорания. Кроме того, поскольку частицы разобщены, огарок спекается лишь при очень высокой температуре, и в печи можно поддерживать температуру до 1100°C. Обжиговый газ печей пылевидного обжига содержит до 13% SO_2. При простоте конструкции интенсивность работы таких печей составляет 700—1000 кг/м³ в сутки.

Недостатком данных печей, который препятствует их широкому внедрению, является то, что необходимо использовать сухой колчедан приблизительно одинакового состава, иначе при повышенной влажности забивается форсунка, а при изменении содержания серы резко меняется состав обжигового газа. При этом запыленность газа составляет обычно более 100 г пыли в 1 м³, тогда как обжиговые газы механических полочных печей содержат до 10 г/м³ пыли.

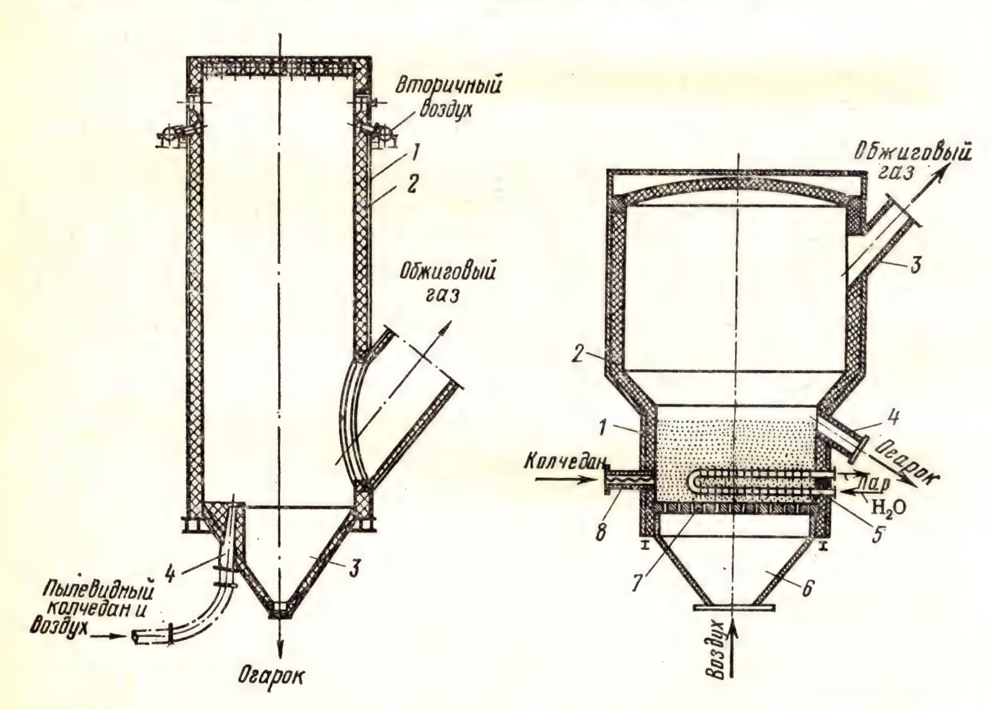


Рис. 114. Печь пылевидного обжига колчедана

Рис. 115. Печь обжига колчедана в кипящем слое:

1 — корпус печи; 2 — расширенная часть печи; 3 — патрубок для отвода обжигового газа; 4 — разгрузочный патрубок; 5 — теплообменный элемент; 6 — газораспределительный конус; 7 — газораспределительная решетка; 8 — шнек подачи колчедана

Наиболее распространенными печными агрегатами в сернокислотном производстве, а также при окислительном обжиге сульфидных руд цветных металлов являются печи кипящего слоя. Эти печи (рис. 115) представляют собой футерованную камеру, в нижней части которой укреплена газораспределительная решетка, принимающая непрерывно поступающий обжигаемый материал. Под решетку подается воздух со скоростью, обеспечивающей переход частиц во взвешенное состояние (кипящий слой). Частицы находятся в непрерывном пульсационном движении и все время омываются потоком воздуха, что обеспечивает хорошие условия для выгорания серы из пирита.

Выгрузка огарка осуществляется либо через сливное отверстие, либо через специальное разгрузочное приспособление в поде печи (на рис. 115 не показано). Если разгрузка осуществляется через сливной патрубок, то высота кипящего слоя определяется сливным патрубком, через который вследствие высокой подвижности твердого взвешенного материала огарок свободно вытекает из печи в приемные приспособления.

Благодаря энергичному перемешиванию колчедана и газовой фазы печь КС близка к аппарату полного перемешивания. Время пребывания материала в печи, характеризуемое долей колчедана φ, находящегося в печи КС в течение времени, большем, чем τ, определяется по уравнению

$$-\ln \varphi = G_{к}\beta\tau / G_{ог}, \qquad (X.3)$$

где $G_{к}$ — количество колчедана, подаваемого в печь в единицу времени; β — выход огарка; $G_{ог}$ — количество огарка, находящегося в печи.

Выход огарка определяется из стехиометрического уравнения окислительного обжига колчедана как

$$\beta = \frac{160 - [S_{ог}]}{160 - [S_{к}]}, \qquad (X.4)$$

где 160 — стехиометрическое количество Fe_2O_3, получающееся из стехиометрического количества FeS_2; $[S_{ог}]$ — содержание серы в огарке, %; $[S_{к}]$ — содержание серы в колчедане, %.

Благодаря хорошему перемешиванию фаз интенсивность работы таких печей составляет в среднем 1800 кг/м^3 в сутки. При этом можно получить газ, содержащий до 14% SO_2. Теплота реакции горения колчедана используется для выработки пара. Для этого в зону обжига во взвешенный слой вставляются теплообменные элементы, в которые подается вода, а отбирается водяной пар. Количество пара составляет приблизительно 1,3 т на 1 т колчедана.

На заводах, использующих в качестве сырья элементарную серу, применяются главным образом распылительные циклонные печи, в которых расплавленная сера распыляется струей воздуха и хорошо перемешивается с ним при вращении потока в камере печи. Печи циклонного типа разработаны и для обжига колчедана. Интенсивность их работы может быть выше, чем печей кипящего слоя.

3. Контактный способ производства серной кислоты

Контактный способ производства серной кислоты включает после обжига серосодержащего сырья еще три стадии: 1) очистку газа от вредных для катализатора примесей; 2) контактное окисление SO_2 в SO_3; 3) абсорбцию SO_3 серной кислотой.

Очистка газа освобождает обжиговый газ от механических и химических примесей, что необходимо для предохранения контактной массы от порчи. Очистка газа от огарковой пыли осуществляется как в центробежных пылеочистителях — циклонах, так и в электрофильтрах. Содержание пыли в газе, полученном в печах со взвешенным слоем, после очистки в циклонах снижается с 300 до 20 г пыли на 1 $м^3$ газа.

Для более тонкой очистки газа от мелкой пыли используются электрофильтры. В современных электрофильтрах газ очищается до содержания 0,05—0,1 г пыли на 1 $м^3$ газа. Однако даже такая тонкая очистка в электрофильтрах недостаточна для контактного способа производства серной кислоты. Для окончательного освобождения газа от оставшихся частиц пыли и более полного отделения As_2O_3 и селена, являющихся сильными контактными ядами, необратимо отравляющими контактную массу, применяют очистку в промывных башнях и мокрых электрофильтрах. Последние называются так потому, что в них выделяются мельчайшие капельки воды, в которых растворены триоксиды серы и мышьяка. Образование мельчайших капелек (тумана) в газе происходит при увлажнении и охлаждении его до 30—50°C. После очистки от ядов газ осушают в сушильных башнях 93—95%-ной серной кислотой. Подготовленный таким образом газ подается турбокомпрессором в контактное отделение для окисления диоксида серы.

Контактное окисление диоксида серы представляет собой главную стадию сернокислотного производства; по названию этой операции именуется и весь способ. Контактное окисление SO_2 в SO_3 служит типичным примером гетерогенного экзотермического катализа, осуществляемого по уравнению реакции

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + 189 \text{ кДж } (500° C)$$

и относится к обратимым экзотермическим процессам, протекающим с уменьшением газового объема. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие этой реакции сдвигается в сторону образования SO_3 при уменьшении температуры и увеличении давления. Однако в сернокислотном производстве повышенное давление не применяется из-за небольшой концентрации сернистого газа и кислорода (в обжиговом газе содержится обычно свыше 80% балластного азота). В связи с этим энергетические затраты на сжатие газов и удорожание аппаратуры и коммуникаций значительно превосходят выгоду от применения давления.

В данном процессе основным регулятором равновесия служит

температура. Количественно равновесие окисления SO_2 характеризуется константой равновесия

$$K'_p = \sqrt{K_p} = \frac{p^*_{SO_3}}{\overset{*}{p}_{SO_2}\, p^{*0,5}_{O_2}}, \qquad (X.5a)$$

где p^*_i — соответствующие равновесные парциальные давления реагирующих газов и продукта реакций. В пересчете на начальные парциальные давления реагирующих газов p_{SO_2} и p_{O_2}:

$$K'_p = \frac{x_p}{1 - x_p} \sqrt{\frac{\left(p_{O_2} - 0{,}5 p_{SO_2} x_p\right) P}{100 - 0{,}5 p_{SO_2} x_p}}. \qquad (X.5б)$$

Зависимость константы равновесия от температуры представлена на рис. 116. Если выразить равновесную степень превращения через парциальные давления соответствующих газов $\overset{*}{p}_{SO_3}$ и $\overset{*}{p}_{SO_2}$

$$x_p = \frac{p^*_{SO_3}}{\overset{*}{p}_{SO_2} + \overset{*}{p}_{SO_3}}, \qquad (X.6a)$$

а из соотношения (X.5a)

$$\frac{\overset{*}{p}_{SO_3}}{\overset{*}{p}_{SO_2}} = K'_p \left(p^*_{O_2}\right)^{0,5}$$

и подставить в равенство (X. 5), то получим уравнение для равновесной степени превращения

$$x_p = \frac{K_p}{K_p + \dfrac{1}{\left(\overset{*}{p}_{O_2}\right)^{0,5}}}. \qquad (X.6б)$$

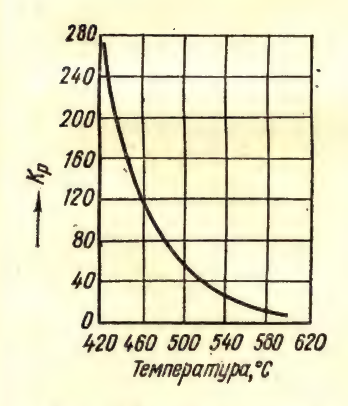


Рис. 116. Зависимость константы равновесия K_p от температуры (P = 0,1 МПа)

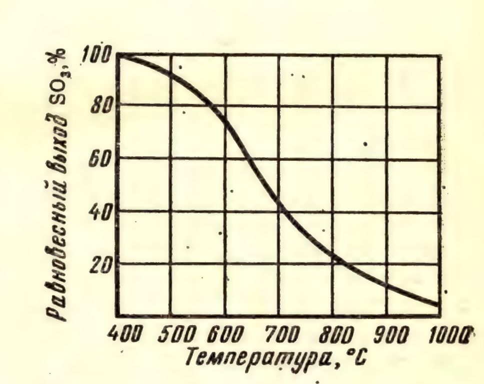


Рис. 117. Зависимость равновесной степени окисления SO_2 от температуры для исходной газовой смеси (об. доли в %):
SO_2 — 7, O_2 — 11

Если обозначить начальное содержание SO_2 в газовой смеси через C_{SO_2} (об. доли в%), начальное содержание кислорода — через C_{O_2}, то уравнение (X.6б) примет вид

$$x_p = \frac{K_p}{K_p' + \sqrt{\dfrac{100 - 0,5C_{SO_2} x_p}{P \left(C_{O_2} - 0,5C_{SO_2} x_p\right)}}} \cdot \qquad (X.7)$$

(Вместо концентрации C в формулу (X. 7) можно подставлять соответствующие парциальные давления p.)

Определив константу равновесия, методом последовательных приближений рассчитывают равновесную степень превращения. Зависимость равновесной степени превращения от состава газа при атмосферном давлении и температуре 475°C представлена ниже:

Содержание SO_2, об. доли в % . . .	2	5	6	7	8	9	10
Содержание O_2, об. доли в %	18,2	14,1	12,7	11,3	10,0	8,6	7,2
x_p	97,1	96,5	96,2	95,8	95,2	94,3	92,3

Таким образом, при содержании в газе 2% SO_2 получается высокая равновесная степень превращения. Однако при этом мала производительность контактного узла. При повышении же содержания SO_2 в газе равновесная степень превращения падает. Оптимальным при сжигании колчедана считается газ, содержащий 7% SO_2, 11% O_2 и 82% N_2. Зависимость x_p от температуры для газа оптимального состава (при атмосферном давлении) представлена на рис. 117. Наибольший выход (92,2%) может быть достигнут при 400°C. Однако при такой температуре скорость, а следовательно, и производительность процесса оказываются слишком малыми*. Поэтому при работе на современных ванадиевых контактных массах окисление приходится проводить в несколько стадий, выдерживая на каждой стадии свою приближающуюся к оптимальной температуру, снижающуюся от 580—600°C на первой стадии до примерно 450—400°C на последней.

Скорость процесса окисления SO_2 определяется прежде всего активностью применяемого катализатора. Каталитически на реакцию окисления SO_2 действуют многие вещества, однако в сернокислотной промышленности в разное время применялись лишь три катализатора: 1) металлическая платина; 2) оксид железа; 3) оксид ванадия (V). Наиболее активный катализатор — платина, но она дорога и очень легко необратимо отравляется даже следами мышьяка. Оксид железа дешевый, не отравляется мышьяком, но проявляет каталитическую активность только при температуре выше 625°C, т. е. когда равновесная степень превращения меньше 70%, и поэтому его можно применять лишь на начальной стадии окисления SO_2.

---

* При значительных концентрациях SO_2 катализатор теряет активность.

Ванадиевый катализатор менее активен, чем платиновый, но значительно дешевле и отравляется соединениями мышьяка в несколько тысяч раз меньше, чем платина. В настоящее время на всех отечественных сернокислотных заводах применяются только ванадиевые контактные массы, содержащие до 7% V_2O_5 и в качестве промоторов — оксиды щелочных металлов (обычно K_2O); носителями, как правило, служат высокопористые алюмосиликаты.

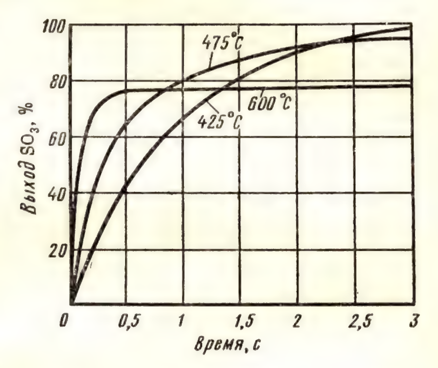


Рис. 118. Зависимость степени превращения от времени контактирования на ванадиевом катализаторе при различных температурах:

P=0,1 МПа; состав газа (об. доли в %): SO_2 — 7, O_2 — 11, N_2 — 78

Размеры гранул контактной массы имеют очень большое значение для процесса катализа. Чтобы не было диффузионного торможения внутри пор применяемого катализатора марки СВД, необходимы размеры зерна не более 1,5 мм. Однако мелкие гранулы создают большое гидравлическое сопротивление потоку газа через фильтрующий слой катализатора, поэтому приходится применять зерна контактной массы около 5 мм в поперечнике, в результате чего скорость процесса резко тормозится диффузией газов внутрь пор зерна катализатора.

На любом катализаторе степень окисления SO_2 возрастает со временем, приближаясь к равновесию по затухающей кривой (рис. 118). Чем выше температура, тем меньше времени нужно для достижения равновесия и тем ниже равновесный выход. Кинетическое уравнение процесса окисления SO_2 в SO_3 выведено Г. К. Боресковым и имеет вид

$$u = kC_{O_2} \frac{C_{SO_2}}{C_{SO_2} + 0,7C_{SO_3}} \left[1 - \left(\frac{C_{SO_3}}{C_{SO_2} C_{O_2}^{0,5} K'_p} \right)^2 \right], \qquad (X.8)$$

где $K'_p = \dfrac{\overset{*}{p}_{SO_3}}{\overset{*}{p}_{SO_2} (\overset{*}{p}_{O_2})^{0,5}}$ — термодинамическая константа равновесия; k — константа скорости химической реакции, определяемая обычно из эксперимента.

Уравнение (IX.7) является расчетным. Чтобы проанализировать влияние на процесс окисления отдельных параметров режима, удобнее пользоваться кинетическим уравнением в дифференциальной форме:

$$u = \frac{dC_{SO_3}}{d\tau} = k\Delta C = k \left[\frac{C_{SO_2} - C^*_{SO_2}}{C_{SO_3}} \right]^{0,8} C_{O_2}, \qquad (X.9)$$

где $\left[\frac{C_{SO_2} - C^*_{SO_2}}{C_{SO_3}}\right]^{0,8} C_{O_2}$ — движущая сила процесса ΔC.

Как видно из соотношения (X.9), ванадиевый катализатор при обычных условиях снижает порядок реакции по диоксиду серы с 2 в отсутствие катализатора до 0,8 на ванадиевом катализаторе, т. е. активирует весьма сильно. В то же время порядок реакции по кислороду с применением ванадиевого катализатора не снижается.

Следовательно, в процессе катализа наиболее медленной стадией является сорбция кислорода, поэтому повышение концентрации кислорода увеличивает и скорость процесса, и возможную степень окисления. Однако при этом падает производительность аппарата из-за разбавления обжигового газа воздухом. Далее из выражения (X. 9) видно, что по мере протекания процесса падает C_{SO_2} и увеличивается C_{SO_3}, что также уменьшает ΔC и, следовательно, u (см. рис. 13).

Кроме того, с увеличением температуры равновесная концентрация SO_3 в газе уменьшается , что, естественно, повышает равновесную концентрацию SO_2 ($C^*_{SO_2}$), а это, в свою очередь, также снижает ΔC и общую скорость процесса. Однако k с ростом температуры повышается в соответствии с законом Аррениуса [см. уравнение (II.40)]. Поэтому в начале процесса при низкой степени окисления SO_2 с ростом температуры скорость процесса увеличивается, а при приближении фактического выхода к равновесному сильнее начинает сказываться $C^*_{SO_3}$ и скорость процесса с дальнейшим ростом температуры начинает быстро падать.

Для данного времени соприкосновения газов с катализатором при оптимальной температуре получается максимальный выход SO_3. Чем меньше время соприкосновения τ, тем выше должна быть оптимальная температура, чтобы получить максимально возможный для данных условий выход (см. рис. 62).

Таким образом, в контактных аппаратах для достижения максимальной скорости процесса следовало бы начинать его при более высокой температуре (около 600 °C) и затем, снижая температуру по кривой оптимальных температур, заканчивать при 400°C. Возможно, большему приближению к этим условиям в основном и подчинены конструкции современных контактных аппаратов. Свежий газ, содержащий SO_2, подогревается за счет реакции до температуры зажигания 440—450°C, а затем в результате большего тепловыделения температура в первом слое аппарата поднимается почти до 600°C. Чаще всего применяются полочные контактные аппараты со ступенчатым отводом теплоты. Раньше теплообменники компактно устанавливали внутри корпуса аппарата между слоями катализатора (см. рис. 66). Такие контактные аппараты хорошо зарекомендовали себя при длительной работе. Однако внутренние теплообменники представляют собой громоздкие и металлоемкие сооружения, потому что коэффициенты теплопередачи от газа к газу через стенки теплообменника весьма малы.

В крупномасштабных контактных аппаратах производительностью 1000—1500 т H_2SO_4 в сутки, имеющих диаметр 14—17 м, теплообмен-

ник может включать несколько тысяч труб, при этом смена прохудившихся труб весьма затруднительна. Поэтому в современных мощных сернокислотных системах устанавливают агрегаты, состоящие из полочного контактного аппарата и выносных теплообменников после каждого слоя.

Даже при соблюдении условий самой тщательной очистки газа контактная масса постепенно теряет активность, разрушается и заменяется в среднем один раз в четыре года. Наилучшие температурные условия каталитического процесса и максимальная активность контактной массы достигаются в аппаратах со взвешенным (кипящим) слоем катализатора (см. рис. 71). В этом аппарате полностью используются такие важные свойства взвешенного слоя, как высокая теплопроводность, возможность применять частицы контактной массы сколь угодно малого размера, возможность задавать любой температурный режим.

Во взвешенном слое применяется износоустойчивый ванадиевый шариковый катализатор с диаметром частиц 0,75—1,5 мм вместо 4—5 мм в аппаратах с фильтрующим слоем. Благодаря этому рабочая поверхность катализатора увеличивается, диффузия реагентов в порах катализатора не лимитирует процесс, и он протекает в кинетической области. Производительность контактной массы увеличивается.

Контактные аппараты с кипящим слоем катализатора пока еще не получили широкого распространения.

На многих заводах работают контактные аппараты с внутренними трубчатыми теплообменниками (см. рис. 66) производительностью до 600 т H_2SO_4 в сутки при степени окисления диоксида серы до 98%. Для достижения более высоких степеней превращения потребовалось бы сильное увеличение времени соприкосновения и соответственно объема контактной массы ввиду приближения процесса к равновесию.

Однако для соблюдения санитарных норм для крупных сернокислотных цехов необходимо достигать степени окисления 99,5%. Такая степень достигается на системах, работающих по схеме, получившей название «двойное контактирование — двойная абсорбция» — ДК—ДА (рис. 119). Суть ее состоит в том, что на первой стадии контактирования степень превращения составляет около 90%. Перед тем как направить газ на вторую стадию контактирования (например, в IV слой контактного аппарата, рис. 119), из газа в абсорбере *9* абсорбируется основное количество SO_3, что в соответствии с принципом Ле Шателье сдвигает равновесие окисления в сторону продукта реакции — триоксида серы и степень превращения оставшегося диоксида [см. уравнение (X.7)] достигает 0,95—0,97. Общая степень превращения составляет 99,5—99,7 %, а содержание SO_2 в отходящих газах снижается до санитарной нормы.

Кроме того, в соответствии с уравнением (X.9) с ростом соотношения $O_2 : SO_2$ (на 1 моль SO_2 при окислении расходуется 0,5 моль O_2) увеличивается и скорость окисления SO_2.

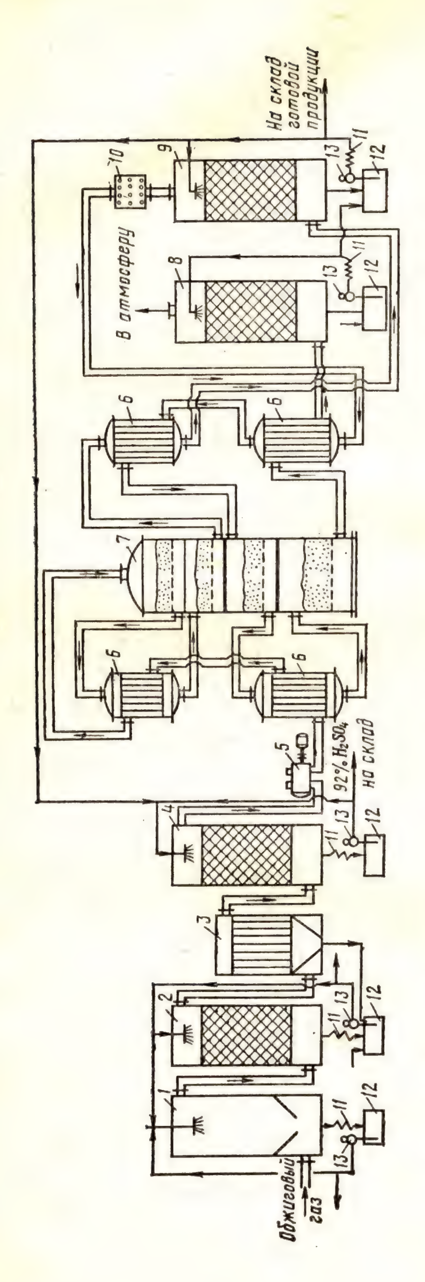


Рис. 119. Схема производства серной кислоты контактным способом по методу «ДК-ДА»:

1 — полая промывная башня; *2* — промывная башня с насадкой; *3* — мокрый электрофильтр; *4* — сушильная башня с насадкой; *5* — турбогазодувка; *6* — промежуточные теплообменники; *7* — контактный аппарат; *8*, *9* — абсорбционные башни; *10* — волокнистый фильтр; *11* — кислотные холодильники; *12* — циркуляционные сборники; *13* — погружные насосы

По схеме, изображенной на рис. 119*, обжиговый газ после грубой очистки от пыли в сухих электрофильтрах при температуре около 300°С поступает на тонкую очистку в полую промывную башню, которая орошается холодной 75%-ной серной кислотой. При охлаждении газа имеющийся в небольшом количестве триоксид серы и пары воды конденсируются в виде мельчайших капель. В этих каплях растворяются оксиды мышьяка и образуется туман серной кислоты и мышьяка, который частично улавливается в башне *1* и башне *2*, заполненной насадкой из керамических колец Рашига. В этих же башнях одновременно улавливаются остатки пыли, селен и другие примеси. При этом образуется загрязненная серная кислота (около 8% от общей выработки), которую выдают как нестандартную продукцию. Окончательная очистка газа от тумана серной кислоты и мышьяка осуществляется в мокрых электрофильтрах *3*. Подготовка газа к окислению заканчивается осушкой его от паров воды купоросным маслом в башнях с насадкой *4*. Большое количество аппаратуры и газоходов создает сопро-

* Схема не включает печей обжига колчедана и очистки газа от пыли (циклоны и электрофильтры).

тивление в системе до $2 \cdot 10^{-2}$ МПа, поэтому для транспортировки газа за сушильным отделением устанавливают турбокомпрессор *5*, который просасывает газы из печного отделения через систему очистки и осушки газа и нагнетает его в контактное отделение цеха.

Контактное отделение состоит из трубчатых теплообменников *6* для подогрева реакционных газов и охлаждения контактированного газа и контактного аппарата *7*. Охлажденный после контактного аппарата газ поступает в абсорбционное отделение цеха.

А д с о р б ц и ю т р и о к с и д а с е р ы по уравнению реакции

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 92\,000 \text{ Дж}$$

осуществляют в башнях с насадкой концентрированной серной кислотой. Если абсорбцию производить водой или разбавленной серной кислотой, то над абсорбентом из-за большой упругости водяных паров взаимодействие SO_3 и H_2O происходит в газовой фазе с образованием мельчайших капелек тумана серной кислоты, который очень трудно улавливается.

Наилучшей по абсорбционной способности является 98,3%-ная серная кислота, отличающаяся ничтожной упругостью паров H_2O и SO_3. Такой кислотой и орошают абсорбционные башни *8* и *9*, получая в качестве продукции моногидрат H_2SO_4. Если необходимо получать олеум, то устанавливают последовательно две башни, и моногидрат, получаемый в одной башне, концентрируется до олеума во второй.

Охлаждение кислоты, разогретой при абсорбции, осуществляется в холодильниках кислоты *11*. Далее из приемных сборников *12* насосами *13* кислота подается на орошение башен и частично откачивается на склад готовой продукции.

В цехе может быть несколько технологических систем. Цех контактной кислоты представляет собой крупномасштабное, непрерывное, механизированное производство. Основные техноэкономические показатели его примерно следующие:

1) расходные коэффициенты (на 1 т моногидрата):

Колчедан (45% S), т	0,82
Электроэнергия, кВт·ч	82
Вода, м³	50

2) себестоимость кислоты около 20 руб. за 1 т, в том числе стоимость колчедана составляет почти 50% стоимости кислоты, а зарплата основных рабочих — около 5% себестоимости.

4. Основные направления развития сернокислотного производства

Для развития сернокислотного производства нужно решать несколько проблем, связанных между собой, а именно: расширение сырьевой базы, увеличение мощности отдельных аппаратов и целых систем, интенсификация производства; охрана окружающей среды

и полное использование сырья, максимально возможное использование теплоты химических реакций.

Расширение сырьевой базы тесно сочетается с охраной окружающей среды. В настоящее время производство серной кислоты базируется в основном на флотационном колчедане, который является отходом в производстве цветных металлов, а также на сере, как природной, так и получаемой из отходящих газов различных производств (металлургических, нефтехимических, теплоэнергетических и т. п.). Однако в отходящих газах топок, сжигающих сернистые угли и мазуты, а также в еще недостаточно используемых газах цветной металлургии содержится диоксида серы почти в три раза больше, чем используется для производства серной кислоты. Для охраны природы и увеличения масштабов производства серной кислоты необходимо извлекать диоксид серы из отходящих газов, концентрировать и использовать его в производстве серной кислоты.

Твердые серосодержащие отходы различных производств загрязняют поверхность земли. К ним относятся: фосфогипс — отход производства концентрированных фосфорных удобрений; кислый гудрон, получаемый при сернокислотной очистке нефтепродуктов; углистый колчедан — отход обогащения углей при угледобыче; рядовой колчедан, содержащий FeS_2, но не содержащий цветных металлов, который отделяется от руд цветных металлов при их добыче. Разработаны способы переработки всех перечисленных отходов на серную кислоту.

Разрабатываются также способы применения сравнительно мелкомасштабных и местных источников серы для сернокислотного производства, например очистка от сероводорода газов пиролиза топлива, отходящих газов в производстве минеральных пигментов, полупроводниковых материалов и т. п.

Увеличение мощности аппаратов и целых химико-технологических систем было до настоящего времени основным направлением развития сернокислотного производства. Так, мощность печей для обжига колчедана за последние 60 лет возросла в 150 раз, причем решающий рост производительности произошел благодаря переходу от экстенсивных и сложных механических полочных печей к принципиально новым печам кипящего слоя. Мощность контактных аппаратов и абсорберов за последние 40 лет возросла в 20 раз за счет увеличения габаритов без изменения их типа. Дальнейшее увеличение размеров аппаратов сопровождается неизбежным усложнением их конструкции и потому мало целесообразно. Поэтому в будущем следует ожидать повышения производительности аппаратов за счет интенсификации их работы при принципиальном изменении конструкции.

Интенсификация технологических процессов в производстве серной кислоты наиболее радикально может быть достигнута при комплексном применении всех возможных интенсифицирующих факторов: использовании технического кислорода на всех стадиях производства, начиная с обжига (сжигания) сырья; соответствующем повышении концентрации SO_2 и O_2 в

контактном отделении и SO_3 при абсорбции; работе при повышенном давлении; приближении к оптимальной температуре в каждой стадии производства; разработки и применении более активных и стойких катализаторов; применении новых типов интенсивно работающих реакторов, в первую очередь реакторов кипящего слоя на стадиях обжига (сжигания) сырья и для катализа в контактном отделении, а также пенных аппаратов на стадиях очистки и абсорбции газа.

Интенсификации содействует использование циклического способа производства серной кислоты из сернистого газа, полученного с применением кислорода. Одновременно циклический способ позволяет практически ликвидировать вредные выбросы SO_2 и SO_3 в атмосферу с отходящими газами и повышает степень использования сернистого сырья.

При полном использовании теплоты химических реакций сжигания серосодержащего сырья, окисления диоксида серы и абсорбции серного ангидрида на 1 т производимой серной кислоты можно получить от 1,5 до 2 т товарного пара (в зависимости от вида сырья и параметров пара), за счет которого понижается себестоимость серной кислоты. Для использования теплоты реакций ставят громоздкие котлы-утилизаторы на газовом тракте. Съем пара сильно повышается при применении реакторов кипящего слоя, которые обеспечивают высокие коэффициенты теплоотдачи и соответственно малые теплообменные поверхности. В циклической системе, работающей на концентрированном газе, достигается максимальное приближение к полному использованию теплоты химических реакций.

В Советском Союзе разработана циклическая энерготехнологическая система производства серной кислоты, комплексно сочетающая все перечисленные пути повышения эффективности сернокислотного производства.

ГЛАВА XI
МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ И УДОБРЕНИЯ

1. Применение минеральных солей и удобрений

Минеральные соли — наиболее крупнотоннажный вид химической продукции, потребляемой сельским хозяйством, промышленностью, медициной и в быту. Например, производство минеральных удобрений в 1980 г. составило 104 млн. т. Новым пятилетним планом, утвержденным XXVI съездом КПСС, предусматривается еще большее увеличение выпуска минеральных удобрений. Такой огромный размах их производства продиктован тем, что современное интенсивное сельское хозяйство невозможно без внесения в почву сооответствующего количества различных минеральных удобрений, содержащих все элементы, которые в недостаточном количестве имеются в почве для роста растений и плодов. Почти все почвы требуют внесения в больших количествах фосфора, азота и калия, особенно необ-

ходимых для образования плодов растений, в частности зерна. Для ряда почв и растительных культур необходимы соли магния. Кроме того, почти для всех почв и растений необходимо внесение небольших количеств солей Zn, Mn, Cu, B, Mo и др., называемых микроудобрениями.

Таким образом, основной потребитель минеральных солей — сельское хозяйство, которое помимо удобрений в больших количествах расходует различные соли, необходимые как средства защиты растений от сорняков, грызунов, насекомых и грибковых заболеваний. В 1980 г. было произведено 471 тыс. т химических средств защиты растений. Огромные количества минеральных солей используются и в химической промышленности, которая является не только производителем, но и одним из наиболее крупных потребителей минеральных солей. Так, поваренная соль служит ценнейшим сырьем в производстве соды, хлора, едкого натра, соляной кислоты, металлического натрия. Сульфат натрия используется для приготовления сульфида натрия, целлюлозы, бумаги, в стекловарении.

Многие соли натрия (сульфиты, сульфиды, дихроматы, фториды, фосфаты и т. п.) широко используются в производстве синтетических волокон, красителей и пластических масс, различных химических реактивов, катализаторов, моющих средств и средств обработки кожи, а также в целом ряде других производств.

Металлургическая промышленность применяет некоторые минеральные соли в качестве присадок и плавней при выплавке металла, при обогащении и гидрометаллургической переработке руд.

В производстве строительных материалов соли также являются одним из основных видов сырья. Так, в производстве стекла в огромных количествах расходуются сульфат натрия и сода, соли и оксиды свинца, цинка и бора. Производство цемента основано на использовании известняка — карбоната кальция. В больших количествах расходует карбонат кальция и магния и некоторые соли хрома огнеупорная промышленность. Разнообразные минеральные соли потребляют также горнорудная, целлюлозно-бумажная, текстильная, кожевенная и фармацевтическая промышленность.

2. Способы получения солей

Способы получения солей обычно условно подразделяют на два вида: 1) добычу природных солей, основанную на физических методах переработки материалов (растворении, гидросепарации, выпаривании, кристаллизации, флотации и т. п.); 2) получение солей из природного минерального сырья, полупродуктов или отходов других производств.

Добыча природных минеральных солей заключается или в извлечении их из природных естественных растворов (рассолов, рап), которые образуют соляные озера (наземные или подземные), или в горной разработке твердых солевых отложений в копях, или в их подземном выщелачивании.

Извлечение минеральных солей из естественных солевых растворов основано на различии в растворимости отдельных солей, образующих этот раствор. Во многих случаях процесс получения соли из рапы соляных озер и лиманов (морских мелководных заливов с высокой концентрацией соли) заключается в кристаллизации соли в естественных условиях или в добыче бассейным способом при помощи искусственных плоских бассейнов, в которых за счет испарения воды происходит садка солей. Выемку соли в копях ведут открытым или подземным способом, в зависимости от глубины залегания пласта. Таким путем добывают каменную соль, сульфат натрия, соли калия (сильвинит) и магния (карналлит) и т. п. Подземное выщелачивание основано на добыче соли в виде искусственно приготовленного рассола. Таким путем добывают поваренную соль растворы которой расходуются на производство соды и электролитических хлора и едкого натра.

П р о и з в о д с т в о   с о л е й   включает разнообразные операции. Однако технологические схемы производства почти всех солей содержат многие типовые процессы, общие для солевой технологии. Большинство типовых процессов составляют физические методы переработки, особенно на стадии подготовки сырья и окончательной доработки продукта. К подготовительным операциям относятся дробление, обогащение, сушка сырья, растворение и т. п. Завершающие стадии процесса включают: растворение, фильтрацию, отстаивание, выпаривание, кристаллизацию, сушку готового продукта и т. п.

Собственно же образование минеральных солей происходит при химических процессах: обжиге, выщелачивании, обменном разложении, реакциях нейтрализации и т. п. Скорость большинства из этих гетерогенных процессов описывается уравнением

$$\frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C.$$

Интенсификация процесса осуществляется так же, как и в других отраслях технологии, за счет увеличения коэффициента массопередачи k, поверхности соприкосновения фаз F и движущей силы процесса ΔC.

Основные технологические приемы интенсификации процессов: энергичное перемешивание фаз, тонкое измельчение и обогащение твердого минерального сырья, использование высоких температур и т. п. Характерная особенность солевой технологии — практически полное отсутствие каталитических процессов.

В основе производства солей из полупродуктов химической промышленности лежат реакции нейтрализации. Таким путем получают большинство азотных удобрений из кислот и щелочей (сульфат аммония, нитраты аммония, натрия и калия). Многие соли образуются в качестве побочных продуктов других производств. Так, при получении глинозема из нефелина в качестве побочных продуктов выделяются сода и поташ K_2CO_3. В производстве соляной кислоты сульфатным способом побочным является сульфат натрия. Нитрат натрия или кальция получают, улавливая содой или известковым молоком от-

бросные нитрозные газы в производстве азотной кислоты. В производстве диоксида титана и при сернокислотном травлении металлов в больших количествах образуется железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

3. Классификация минеральных удобрений

Минеральные удобрения классифицируют по их агрохимическому значению, количеству и видам питательных веществ, растворимости в почвенных водах, физиологическому действию на удобряемые почвы и т. п.

По агрохимическому значению минеральные удобрения делят на прямые и косвенные. Прямыми называются удобрения, содержащие питательные элементы в виде соединений, непосредственно усваиваемых растениями. Косвенные удобрения служат для мобилизации питательных веществ, уже имеющихся в почве, путем улучшения ее физических, химических и биологических свойств. Так, внося молотый известняк или доломит, уменьшают кислотность почвы, а используя гипс, улучшают свойства солончаковых почв и т. п.

Прямые минеральные удобрения могут содержать одно или несколько питательных веществ. В наибольших количествах под посев вносятся три главных питательных вещества: азот, фосфор и калий. По содержанию этих элементов минеральные удобрения подразделяют на односторонние (или простые) и комплексные; в состав простых удобрений входит один из главных питательных элементов. Удобрения, содержащие два или три элемента (комплексные удобрения), называются соответственно двойными и тройными. Последние называются также и полными, поскольку содержат все главные питательные элементы.

В основную группу выделяют микроудобрения, содержащие элементы Zn, Cu, Mn, B и др., в очень малых количествах расходуемые растениями. Такие удобрения вносят в количествах менее 1 кг на гектар.

По степени растворимости в почвенных водах удобрения можно подразделить на водорастворимые и растворимые в почвенных кислотах. В воде растворимы все азотные и калийные удобрения. Эти удобрения наиболее легко усваиваются растениями, но зато и быстрее вымываются из почвы почвенными водами.

К удобрениям, растворимым в почвенных кислотах, относится большинство фосфатов. Они гораздо медленнее переводятся в растворимое состояние, но зато и долго сохраняются в почве.

По физиологическому действию на удобряемую почву все удобрения делятся на кислые, щелочные и нейтральные. Последние не изменяют pH почвы. По форме (или по физическим свойствам) удобрения подразделяют на обычные и гранулированные. Гранулированные удобрения менее гигроскопичны, не слеживаются при хранении, не выветриваются при внесении в почву и долго не вымываются дождевой влагой. Кроме того, их можно вносить в почву при помощи туковых машин и сеялок.

Отечественная химическая промышленность выпускает свыше 60 видов различных удобрений. Поскольку рассматриваются принципиальные схемы производства основных удобрений, то в дальнейшем условно разделим все производимые химической промышленностью туки по содержанию главных питательных веществ на азотные, фосфорные и калийные. Причем условно отнесем все удобрения, содержащие в своем составе азот, к азотным, а калий — к калийным удобрениям.

4. Фосфорные удобрения

К фосфорным удобрениям относятся простой и двойной суперфосфат, принадлежащий к классу водорастворимых удобрений.

Сырьем для производства элементарного фосфора, фосфорной кислоты, фосфорных удобрений и других соединений фосфора служат природные фосфаты: апатиты и фосфориты. В этих соединениях фосфор находится в нерастворимой форме, главным образом в виде фторапатита $Ca_5F(PO_4)_3$ или трикальцийфосфата $Ca_3(PO_4)_2$.

Апатит — минерал, входящий в состав изверженных пород. В Советском Союзе на Кольском полуострове имеются крупнейшие залежи апатито-нефелиновой породы. Нефелин $(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ — сырье алюминиевой промышленности. Апатито-нефелиновую породу, содержащую до 70% апатита и до 25% нефелина, разделяют флотацией на апатитовый концентрат, в состав которого входит до 40% P_2O_5, и нефелиновую фракцию, которая после повторного обогащения содержит до 30% Al_2O_3.

Фосфориты — породы осадочного происхождения. Содержание P_2O_5 в фосфоритах колеблется от 20 до 30%. В СССР находится крупнейшее месторождение фосфоритов Кара-Тау в Южном Казахстане. Некоторая часть фосфоритов в виде так называемой фосфоритной муки используется в качестве удобрения для кислых подзолистых почв.

Для получения усваиваемых растениями удобрений, применяемых на любых почвах, нужно перевести нерастворимые природные фосфаты в водорастворимые или легко усваиваемые соли. Растворимость фосфатных солей повышается с увеличением их кислотности. Средняя соль $Ca_3(PO_4)_2$ растворима лишь в сильных минеральных кислотах, $CaHPO_4$ растворяется уже в органических кислотах почвы, а наиболее кислая соль — монокальцийфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$ — растворима в воде. Перевод нерастворимых природных солей в растворимые осуществляется разложением их кислотами или нагреванием (например, термическая возгонка фосфора).

Производство суперфосфата. Химическая промышленность выпускает простой суперфосфат, представляющий собой в основном смесь монокальцийфосфата $Ca(H_2PO_4)_2$ и гипса $CaSO_4$, а также двойной суперфосфат — гидратированный монофосфат кальция $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$.

Сущность производства простого суперфосфата заключается в

сернокислотном разложении фторапатита, которое представляет собой сложный, многофазный гетерогенный процесс, осуществляемый согласно общему уравнению реакции

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_2SO_4 + 3H_2O \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7CaSO_4 + 2HF + \Delta H$$

В действительности процесс разложения протекает в две стадии. Первая стадия — это реакция обменного разложения, которая идет на поверхности твердых частиц фосфата при избытке серной кислоты, в результате чего образуется свободная фосфорная кислота:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 10H_2SO_4 + 5H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 6H_3PO_4 + 10CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 2HF + \Delta H \qquad (I)$$

Эта реакция начинается сразу же после смешения фосфата с серной кислотой и заканчивается через 20—40 мин. При этом температура в реакционном пространстве поднимается до 110—120°С.

После полного израсходования серной кислоты протекает вторая стадия процесса — разложение оставшегося фосфата накопившейся фосфорной кислотой по уравнению реакции

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O \rightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF + \Delta H \qquad (II)$$

Образующийся монокальцийфосфат находится сначала в растворе, при перенасыщении которого начинает кристаллизоваться. Вторая стадия процесса, называемая созреванием суперфосфата, протекает очень медленно. Скорость ее зависит от применяемого сырья и условий процесса и может продолжаться от 6 до 25 сут. Созревание начинается еще в реакционной суперфосфатной камере, затем процесс продолжается на складе, где суперфосфат вылеживается, перемешивается и при этом дозревает. Дозревание ускоряется с понижением температуры и удалением влаги, в результате чего ускоряется кристаллизация монофосфата кальция и повышается концентрация H_3PO_4, реагирующей с оставшимся $Ca_5F(PO_4)_3$ по реакции (II). Для ускорения дозревания суперфосфата на складе его периодически перемешивают грейферным краном. Наиболее ответственная стадия производства — это приготовление суперфосфата в камере, которое представляет собой сложный гетерогенный процесс, включающий наряду с химическими реакциями более медленные: диффузию фосфорной кислоты внутрь неразложившегося фосфата и кристаллизацию монокальцийфосфата. К основным факторам, определяющим скорость созревания, а также влияющим на структуру и физические свойства суперфосфата, относятся температура в камере и концентрация серной кислоты. Влияние концентрации серной кислоты на степень разложения фосфатов (степень превращения) представлено на рис. 120.

Положение максимумов зависит от вида сырья, соотношения Т : : Ж, температуры, времени процесса и др. Скорость и степень разложения фосфата кислотой низкой концентрации (левый максимум) высоки, но с кислотой низкой концентрации вводится большое количество воды и вместо твердого суперфосфата получается несхватывающаяся пульпа. Второй максимум соответствует примерно 63%-ной серной кислоте. При использовании более концентрированной кисло-

ты жидкая фаза быстро пересыщается сульфатом кальция и он кристаллизуется из раствора в виде мельчайших кристалликов, оседающих на поверхности зерен фосфата в виде плотной корки, препятствующей дальнейшей диффузии кислоты внутрь зерна.

Содержание P_2O_5 в готовом суперфосфате из апатитов составляет 19—20%, а из фосфоритов Кара-Тау — приблизительно 14—15%.

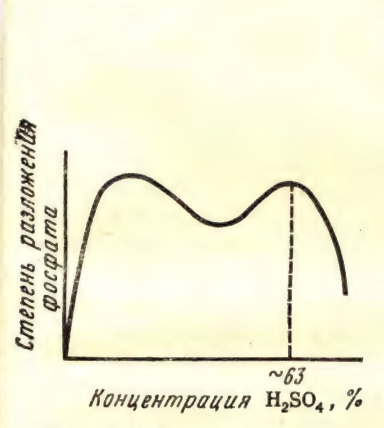


Рис. 120. Зависимость степени разложения фосфатов от концентрации серной кислоты (T, τ = const)

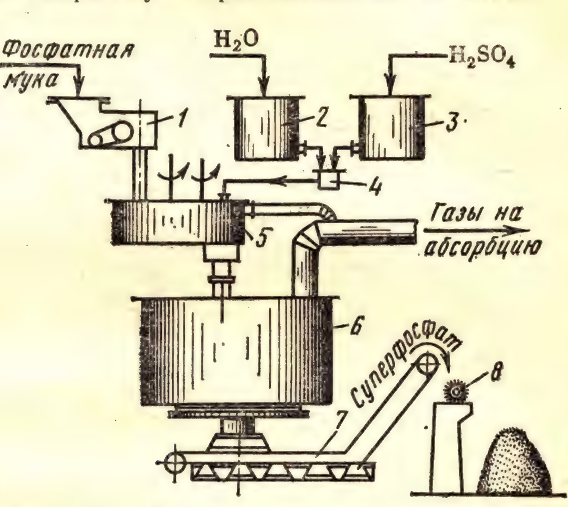


Рис. 121. Технологическая схема непрерывного способа производства суперфосфата:

1 — весовой дозатор; *2* — напорный сборник для воды; *3* — напорный сборник для серной кислоты; *4* — дозатор; *5* — смеситель; *6* — суперфосфатная камера; *7* — подкамерный конвейер; *8* — разбрасыватель

Технологическая схема производства суперфосфата складывается из четырех операций: 1) дозировки серной кислоты и апатитового концентрата; 2) смешения реагентов в смесителе с получением пульпы; 3) схватывания и затвердевания суперфосфатной массы в реакционной камере и 4) дозревания суперфосфата на складе.

На рис. 121 представлена принципиальная схема производства суперфосфата. Системой транспортеров, шнеков и элеваторов апатитовый концентрат со склада подается в весовой дозатор *1*, из которого он дозируется в смеситель *5*. Сюда же из напорных баков для серной кислоты *3* и воды *2* через дозатор *4*, снабженный автоматическим концентратомером, подается разбавленная серная кислота. В смесителе *5* происходит механическое смешение фосфатного сырья и серной кислоты. Образующаяся пульпа подается в суперфосфатную камеру *6*, где и получается суперфосфат. Из суперфосфатной камеры подкамерным конвейером *7* суперфосфат подается в отделение дообработки — склад суперфосфата, по которому распределяется разбрасывателем *8*. Для улучшения физических свойств суперфосфата его подвергают грануляции в специальных аппаратах — грануляторах (на схеме не показаны).

При разложении фосфатов серной кислотой выделяется большое количество фтороводорода и тетрафторида кремния, при взаимодействии которых образуется кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6. Выделившиеся газы направляются на водную абсорбцию или на производство кремнефторида натрия Na_2SiF_6.

Основным аппаратом суперфосфатного производства служит суперфосфатная камера, план которой приведен на рис. 122. Она представляет собой вертикальный железобетонный цилиндр *1*, который вместе с железобетонным днищем медленно вращается вокруг неподвижной полой чугунной трубы *2*, предназначенной для выгрузки суперфосфата из камеры. В зону загрузки через люк в крышке камеры непрерывно поступает суперфосфатная пульпа. В зоне выгрузки у перегородки находится фрезер *3*, вращающийся в направлении, противоположном вращению камеры. Готовый суперфосфат срезается ножами фрезера и через полую центральную трубу выгружается из камеры.

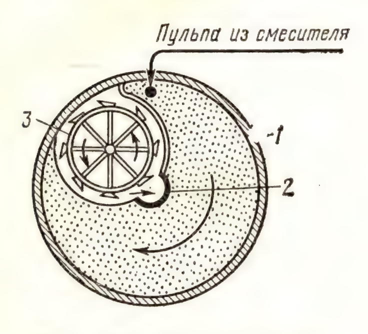


Рис. 122. Суперфосфатная камера непрерывного действия (план):

1 — собственно камера — железобетонный цилиндр; *2* — полая чугунная труба; *3* — фрезер; *4* — вертикальная перегородка

Стандартная суперфосфатная камера (в СССР) имеет диаметр 7,1 м, высоту 2,5 м и совершает один оборот за 1,5—2,5 ч. При этом производительность ее составляет 30—50 т/ч суперфосфата, а интенсивность 550—650 кг/(м³ · ч).

Основным недостатком простого суперфосфата является относительно низкое содержание P_2O_5 в удобрении. Для получения более концентрированного фосфорного удобрения разложение природных фосфатов производят 70%-ной фосфорной кислотой по уравнению реакции

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O \rightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF - \Delta H$$

При этом образуется так называемый д в о й н о й с у п е р ф о с ф а т, производство которого быстро возрастает.

Двойной суперфосфат в отличие от простого состоит, в основном, из монокальцийфосфата и содержит 40—50% P_2O_5, т. е. в 2—3 раза больше, чем простой, и относится к более ценным безбалластным удобрениям.

5. Азотные удобрения

Азотные удобрения подразделяются на аммиачные, содержащие азот в виде катиона NH_4^+, нитратные, содержащие азот в виде аниона NO_3^-, аммиачно-нитратные, содержащие оба иона, и амидные, содержащие азот в форме NH_2. Наиболее распространены в СССР азот-

ные удобрения: нитрат аммония и карбамид (мочевина). Все аммиачные и нитратные соли водорастворимы и хорошо усваиваются растениями, но легко уносятся в глубь почвы при обильных дождях или орошении.

Большинство азотных удобрений получают нейтрализацией кислот щелочами. В качестве примера можно рассмотреть производство основных азотных удобрений — аммиачной селитры и карбамида (мочевины).

Аммиачная селитра NH_4NO_3 — безбалластное удобрение, содержащее 35% азота в аммиачной и нитратной формах. Аммиачная селитра может быть использована как удобрение для любых культур и любых почв. Однако это удобрение имеет плохие физические свойства: кристаллы NH_4NO_3 сильно гигроскопичны и потому, расплываясь на воздухе, слеживаются затем при хранении в крупные агломераты, которые очень трудно вносить в почву. Для уменьшения слеживаемости селитры ее гранулируют с некоторыми негигроскопичными добавками (нитраты кальция и магния, фосфаты кальция); полученные гранулы припудривают тонкомолотым гипсом, каолином, фосфоритной или костяной мукой. Кроме того, нитрат аммония огне- и взрывоопасен, что также осложняет применение его в качестве удобрения. Нитрат аммония — одно из основных составляющих многих взрывчатых веществ. Как правило, нитрат аммония выпускают заводы, производящие аммиак и азотную кислоту.

Процесс производства аммиачной селитры складывается из нейтрализации слабой азотной кислоты газообразным аммиаком:

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + 149 \text{ кДж}$$

упарки полученного раствора и грануляции нитрата аммония. Взаимодействие газообразного аммиака и азотной кислоты — типичный хемосорбционный процесс, протекающий в диффузионной области, поскольку само химическое взаимодействие компонентов протекает крайне быстро. Кроме того, нейтрализация сопровождается большим тепловыделением. Если вести процесс таким образом, чтобы использовать теплоту реакции на испарение воды, то, применяя 58—60%-ную азотную кислоту, можно непосредственно получать плав аммиачной селитры (концентрацией 95—97% NH_4NO_3), минуя стадию выпаривания (рис. 123).

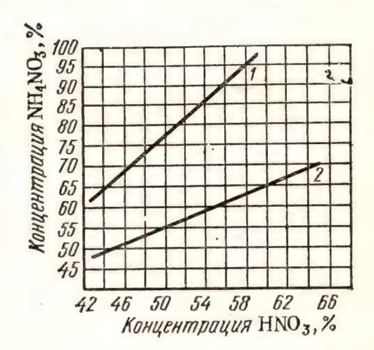


Рис. 123. Зависимость концентрации нитрата аммония от концентрации азотной кислоты:

1 — с использованием теплоты нейтрализации для испарения воды; *2* — без использования теплоты нейтрализации

В настоящее время наиболее распространены схемы с частичным выпариванием раствора за счет теплоты нейтрализации. Схема такой установки приведена на рис. 124. Основная масса воды упаривается в нейтрализаторе *1*. Он представляет собой цилиндрический сосуд из нержавеющей стали, внутри ко-

торого находится другой цилиндр *2*. В этот цилиндр непрерывно вводятся газообразный аммиак и азотная кислота, которая подается через разбрызгиватель *3*. Внутреннее пространство цилиндра *2* служит нейтрализационной частью аппарата, а кольцевое пространство между внешним и внутренним цилиндрами — испарительной частью. Отвод теплоты из зоны реакции осуществляется через стенку внутреннего цилиндра. Теплоотбор при нейтрализации необходим не только для испарения воды, но и для предотвращения термического разложения готовой селитры.

Выделяющийся при испарении воды пар, называемый соковым, используется далее как теплоноситель. Раствор аммиачной селитры концентрацией в среднем 70% NH_4NO_3 через гидравлический затвор *4* поступает в донейтрализатор *5*, а затем в систему многокорпусных вакуум-выпарных аппаратов *6*. В донейтрализаторе слабокислый раствор дополнительно нейтрализуется аммиаком. В многокорпусной вакуум-выпарной установке, в которой экономия теплоносителя (пара) осуществляется за счет использования сокового пара нейтрализатора, концентрацию раствора доводят до 98—99% NH_4NO_3. При этом образуется плав селитры, который направляют через сепаратор *7* в грануляционную башню *8*. Гранулирование селитры производят разбрызгиванием плава вращающимся диском в полой железобетонной башне высотой 30—35 м. Падающие вниз капли плава застывают в виде гранул в токе холодного воздуха, вдуваемого через фурмы в нижнюю часть башни, и ленточным транспортером *9* подаются на сушку и упаковку.

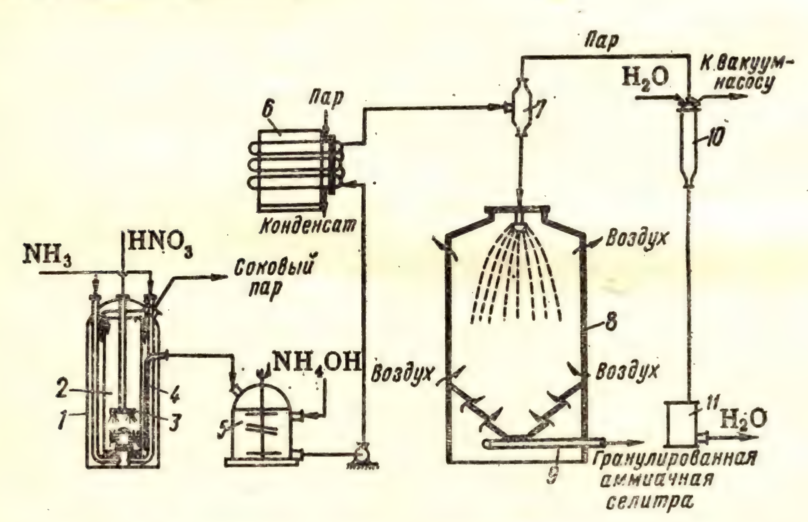


Рис. 124. Схема производства аммиачной селитры с выпаркой раствора:

1 — корпус нейтрализатора; *2* — внутренний цилиндр нейтрализатора; *3* — распределитель азотной кислоты; *4* — гидравлический затвор; *5* — донейтрализатор; *6* — трехкорпусный вакуум-выпарной аппарат; *7* — сепаратор; *8* — грануляционная башня; *9* — транспортер; *10* — барометрический конденсатор; *11* — барометрический затвор

Карбамид (мочевина) $(NH_2)_2CO$ — наиболее ценное азотное удобрение, легко усваиваемое растениями, содержащее до 46% азота. Карбамид применяют так же, как азотистую добавку, непосредственно в корм скоту.

Карбамид используется не только в сельском хозяйстве, но и в промышленности. Из него готовят карбамидные смолы, идущие на приготовление ценных пластмасс, древесностружечных плит, синтетических клеев, составов для пропитки тканей. Карбамид применяется в фармацевтической промышленности, при очистке нефтепродуктов, для приготовления синтетического волокна урилона и т. п.

Сырьем для производства карбамида служат аммиак и диоксид углерода. Синтез карбамида протекает в две стадии. В первой стадии происходит образование карбаминовокислого аммония (карбамата):

$$2NH_3 + CO_2 \rightleftarrows NH_2COONH_4 + 159 \text{ кДж} \qquad \text{(а)}$$

Далее карбамат дегидратируется с образованием карбамида:

$$NH_2COONH_4 \rightleftarrows (NH_2)_2CO + H_2O - 285 \text{ кДж} \qquad \text{(б)}$$

Суммарно получение карбамида представляет собой гетерогенный процесс в системе Г — Ж, протекающий в кинетической области. Образование карбамата аммония в оптимальных условиях протекает почти полностью и с большой скоростью. Дегидратация же карбамата происходит медленно, не полностью и ускоряется лишь в жидкой фазе. Время дегидратации карбамата резко уменьшается с повышением температуры, при этом возрастает и выход карбамида (рис. 125). Для увеличения выхода карбамида наряду с повышенной температурой используют давление и избыток NH_3 сверх стехиометрического, который препятствует образованию побочных продуктов (рис. 126).

В промышленности синтез карбамида ведут при 180—200°С, 18—20 МПа и 100%-ном избытке аммиака. При использовании 100%-го диоксида углерода и абсолютно чистого аммиака выход карбамида (по CO_2) в оптимальных условиях составляет 60—70%. Для улучше-

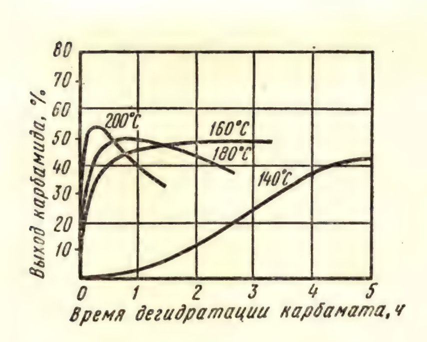


Рис. 125. Зависимость выхода карбамида от времени дегидратации карбамата при различной температуре

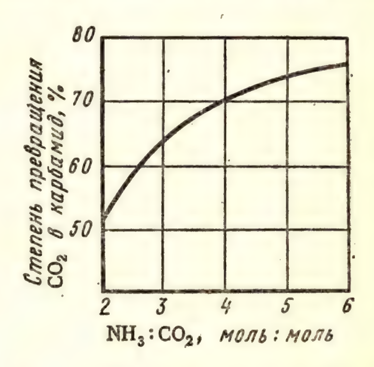


Рис. 126. Зависимость выхода карбамида от соотношения аммиака и диоксида углерода (t = =180—200°С, P = 180—200 МПа)

ния экономических показателей процесса не вступившие во взаимодействие аммиак и CO_2, как правило, используют или для производства других продуктов (разомкнутые схемы), или снова возвращают в процесс (замкнутые схемы).

На рис. 127 упрощенно показана разомкнутая схема производства карбамида. Жидкий аммиак насосом *1* и диоксид углерода компрессором *2* подаются в колонну синтеза *3*, выполненную из легированной стали. Внутренний цилиндр *4* предохраняет корпус колонны от агрессивного действия реакционной среды (влажный диоксид углерода). Плав карбамида отводится из верхней части колонны, дросселируется до атмосферного давления и направляется в дистилляционную колонну *5*, в которой от карбамида отгоняются избыточный аммиак и продукты разложения аммонийных солей угольной кислоты.

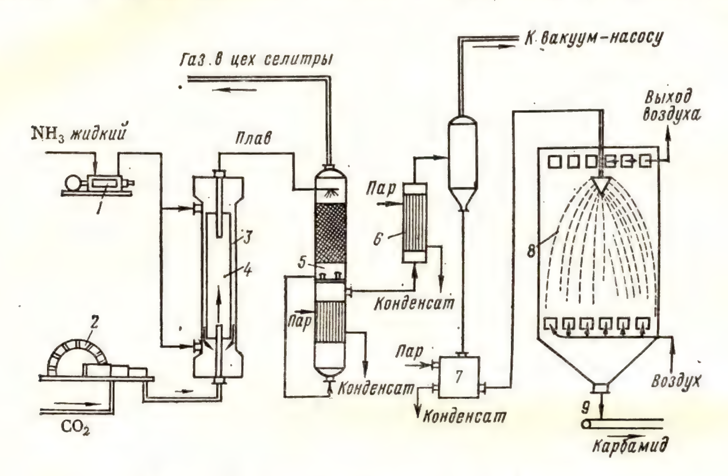


Рис. 127. Схема получения карбамида:

1 — аммиачный насос; *2* — компрессор; *3* — колонна синтеза; *4* — реакционная камера колонны; *5* — дистилляционная колонна; *6* — выпарной аппарат; *7* — сборник плава; *8* — грануляционная башня; *9* — транспортер

Раствор карбамида упаривают в выпарном аппарате *6*. Далее карбамид или кристаллизуют в кристаллизаторах и отделяют кристаллы от маточного раствора на фильтровальном оборудовании, или гранулируют в грануляционной башне *8*. Газы после дистилляции направляются на регенерацию и дальнейшее использование (на данной схеме для производства аммиачной селитры).

ГЛАВА XII
ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Продукты органического синтеза применяются во всех отраслях народного хозяйства и как готовые материалы, и, в основном, как сырье для других производств (полупродукты). К ним относятся орга-

нические спирты и кислоты, синтетическое моторное топливо (синтин), растворители, теплоносители, хладоагенты, флотореагенты, синтетические моющие средства и другие поверхностно-активные вещества, сотни видов органических красителей, многообразные полимерные материалы, препараты, применяемые в сельском хозяйстве в борьбе с вредителями и болезнями растений, с сорняками, как стимуляторы роста и развития растений и т. п.

1. Сырье и основные процессы промышленного органического синтеза

Сырье, применяемое в промышленном органическом синтезе, обеспечивает решение важных задач химической промышленности: комбинирование производств на базе комплексного использования сырьевых материалов; замену пищевого сырья непищевым и растительного — минеральным (см. гл. II). Основными видами сырья являются природный и попутный углеводородные газы, газообразные и жидкие продукты нефтепереработки, а также синтез-газ ($CO + H_2$), коксовый газ и промышленные смолы, получаемые при термической переработке древесины, каменного угля, сланцев, торфа.

Сырье, поступающее на химическую переработку, проходит предварительную обработку для получения чистых и концентрированных исходных веществ. Очистку сырья от примесей — влаги, механических частиц, сернистых соединений — осуществляют пропусканием через осушающие материалы, фильтры, поглотительные массы. Выделение концентрированного вещества из газообразной смеси производят методом последовательной конденсации веществ, а также абсорбционно-десорбционным способом. Основными методами разделения жидкостей являются перегонка и ректификация.

Производство продуктов органического синтеза основано на типовых реакциях органической химии: гидрирования и дегидрирования, гидратации и дегидратации, хлорирования, гидрохлорирования и дегидрохлорирования, окисления, сульфирования, нитрования, конденсации, полимеризации. Направление химической реакции и ее скорость зависят от совокупности химических и физических параметров процесса: температуры, давления, времени, агрегатного состояния и соотношения реагентов, применения катализаторов, растворителей, способов подачи и отвода теплоты и др. Установление оптимальных условий, позволяющих получать наивысший выход продукта хорошего качества, связано со знанием основных закономерностей химической технологии. Процессы органического синтеза протекают в кинетической области, вследствие чего общая скорость их определяется скоростью химической реакции и вычисляется по уравнению

$$u = \frac{dC}{d\tau} = k\Delta C, \tag{XII.1}$$

где ΔC — движущая сила процесса равняется произведению действующих концентраций реагирующих веществ в соответствии с кинетиче-

ским уравнением, определяющим порядок реакции; k — константа скорости, подчиняющаяся уравнению Аррениуса.

В процессах органического синтеза, как правило, протекает не одна химическая реакция, а несколько параллельных и последовательных превращений. В результате кроме основного продукта получаются побочные вещества, или же отходы производства. Соответственно количеству реакций константа скорости процесса может быть сложной функцией констант скоростей нескольких реакций:

$$k = f(k_1,\ k_2,\ k_3,\ k_4,\ \ldots), \qquad (XII.2)$$

причем функциональная зависимость может сильно изменяться с повышением температуры и давления, концентраций реагирующих веществ и других параметров режима. В органическом синтезе применяют катализаторы, ускоряющие лишь основную реакцию, дающую основной продукт; при этом меняется не только функциональная зависимость (XII.2), но и порядок реакции. В технологии органического синтеза применяют различные способы повышения скорости процесса: увеличение движущей силы процесса, константы скорости реакции, поверхности соприкосновения фаз в гетерогенных процессах.

В распространенных в органическом синтезе газовых реакциях хлорирования, окисления, гидрирования и других движущую силу процесса ΔC и скорость его $dC/d\tau$ увеличивают, изменяя температуру и давление и тем самым смещая равновесие, а также применяют катализаторы, ускоряющие процесс за счет снижения энергии активации. В процессах сорбции увеличивают движущую силу процесса за счет повышения концентрации реагирующих веществ или отвода готового продукта (десорбция) из зоны реакции. Увеличение поверхности соприкосновения фаз в гетерогенных процессах, идущих в диффузионной области, достигается интенсивным перемешиванием реагирующих масс. Перемешивание позволяет увеличить константу скорости вследствие снижения диффузионных сопротивлений, препятствующих взаимодействию компонентов (замена молекулярной диффузии конвективной).

Интенсификация процессов органического синтеза связана также с применением аппаратов непрерывного действия. Наиболее распространены аппараты непрерывного действия: реакторы колонного типа, трубчатые реакторы и контактные аппараты, которые изготовляют из коррозионноустойчивых и жаростойких материалов. Процессы органического синтеза можно классифицировать по разным признакам, в частности, их принято делить по применяемому сырью, которое и определяет совокупность производств на том или ином заводе.

2. Химическая переработка парафиновых углеводородов

Хлорирование метановых углеводородов относится к наиболее важным способам их переработки. В промышленности осуществляют термическое хлорирование в газовой фазе при температуре, необходимой для активации молекул хлора, дающей начало радикальной цепной реакции:

$$Cl_2 \rightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$$

$$RH + Cl\cdot \rightarrow R\cdot + HCl$$

$$R\cdot + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl\cdot \text{ и т. д.}$$

Реакция замещения атомов водорода на атомы хлора (реакция металепсии) приводит к образованию смеси моно-, ди- и полихлорзамещенных продуктов и выделению хлороводорода. Так, при хлори-

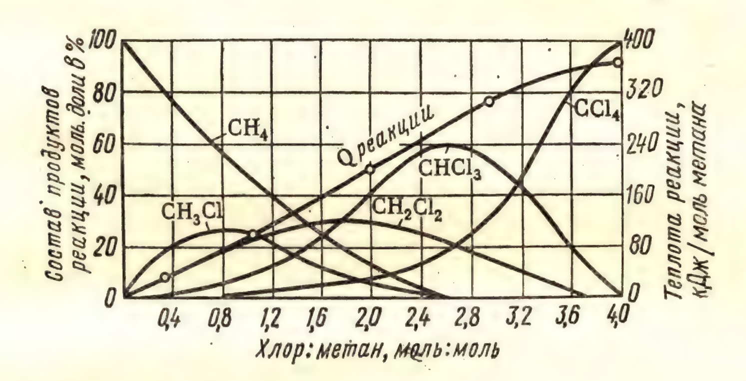


Рис. 128. Зависимость состава продуктов хлорирования метана и теплоты реакции от молярного отношения хлора к метану

ровании метана получают смесь четырех производных: хлористого метила, хлористого метилена, хлороформа и четыреххлористого углерода:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

Преимущественное образование того или иного продукта определяется условиями реакции: температурным режимом и молекулярным соотношением углеводорода и хлора (рис. 128). Выделяющуюся теплоту реакции необходимо отводить, так как при 500—550°С может произойти взрыв с образованием сажи и хлороводорода:

$$CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow C + 4HCl$$

Для получения наибольшего выхода хлористых метила и метилена за счет уменьшения количества хлороформа и четыреххлористого углерода (которые получают другими способами) процесс проводят в температурном интервале 400—450°С при 8—12-кратном избытке метана в хлорметановой смеси. При этом улучшается отвод теплоты из зоны реакции. Хлорирование метана проводят в хлораторе (рис. 129), представляющем собой стальной цилиндрический корпус

1, футерованный изнутри шамотным кирпичом *2*, в верхней части которого расположена насадка из фарфоровых колец *3*, способствующая равномерному протеканию реакции. Половина высоты внутренней части хлоратора занята открытым керамическим вертикальным цилиндром *4* с отверстиями внизу, в который опущена суженным концом керамическая труба, подающая сырье. Процесс начинают предварительным разогреванием внутренней части хлоратора (для возбуждения реакции). Разогревание производят сжиганием части метана в смеси с воздухом, с последующей заменой воздуха хлором. В дальнейшем реакция идет автотермично. Продукты хлорирования отводятся из верхней части аппарата, затем из газовой смеси в кислотных абсорберах улавливается водой хлороводород (получается соляная кислота), газовая смесь нейтрализуется щелочью, высушивается вымораживанием, сжимается и сжижается методом глубокого охлаждения. Из жидкой смеси, содержащей хлористого метила 28—32%, хлористого метилена 50—53%, хлороформа 12—14% и четыреххлористого углерода 3—5%, при помощи ректификации выделяют индивидуальные продукты.

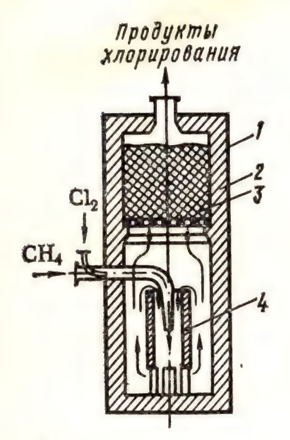


Рис. 129. Аппарат для хлорирования метана

Все хлорзамещенные метана находят широкое применение. Так, хлористый метил CH_3Cl используют как растворитель в производстве бутилкаучука, в качестве метилирующего вещества в органическом синтезе, для получения метилхлорсиланов, которые служат исходным сырьем в производстве кремнийорганических полимеров — силиконов. Хлористый метилен CH_2Cl_2 является ценным промышленным растворителем ацетилцеллюлозы, жиров, масел, парафина, каучуков; он не горюч и не образует взрывчатых смесей с воздухом.

Дегидрирование метановых углеводородов лежит в основе получения углеводородов с кратными связями — олефинов, ацетилена. Так, из нефтяного сырья — фракций C_4 и C_5 (бутаны и пентаны) — получают соответственно 1,3-бутадиен (дивинил) и изопрен (2-метил-1,3-бутадиен). Дегидрирование в обоих случаях идет в две стадии; например, для получения дивинила:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2; \quad \Delta H = +126 \text{ кДж/моль}$$

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \rightleftarrows CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2; \quad \Delta H = +116 \text{ кДж/моль}$$

Согласно принципу Ле Шателье сдвигу равновесия в сторону образования продуктов реакции благоприятствуют высокая температура и низкое давление. Зависимость константы равновесия от температуры реакции первой стадии выражается уравнением

$$\lg K_p = 7{,}574 - 30\,500/4{,}575\ T, \qquad \text{(XII.3)}$$

а зависимость степени равновесного превращения от P — уравнением

$$x_p = \sqrt{K_p/(K_p + P)}\ . \qquad \text{(XII.4)}$$

Дегидрирование *н*-бутана в *н*-бутилен проводят по циклической схеме при 550—575°C на алюмохромовых катализаторах, при времени контакта реагирующих газов 2с. Дегидрирование *н*-бутиленов в дивинил проводят при 600—650°C, на комплексных катализаторах в присутствии перегретого водяного пара, понижающего парциальное давление газов. Выход дивинила 80—85%. Полимеризацией дивинила и изопрена (мономеры) получают ценные сорта каучуков.

Окисление метановых углеводородов применяют для промышленного синтеза спиртов, альдегидов, кетонов, кислот и др. В зависимости от целевого продукта осуществляют неполное каталитическое окисление углеводородов в жидкой или паровой фазе; в качестве окислителя используют преимущественно кислород воздуха. Глубину процесса окисления регулируют молярным соотношением углеводородов и кислорода (избыток углеводорода), а также отводом теплоты экзотермической реакции.

Перспективным направлением является прямое одностадийное окисление легких углеводородов, например метан-этановой фракции в метиловый спирт и формальдегид; бутана или фракции C_4—C_7 в уксусную кислоту по схеме непрерывного процесса.

Окислением жидких или твердых углеводородов нефтепереработки (фракции C_{10} — C_{30}) получают высшие жирные кислоты и спирты, используемые в производстве мыла и других поверхностно-активных веществ. При окислении происходит деструкция углеродной цепи с образованием монокарбоновых кислот с более короткой цепью в основном нормального строения:

$$RCH_2\text{—}CH_2R \xrightarrow[\text{катализатор}]{+2O_2} RCOOH + R'COOH$$

Технологическая схема производства представлена на рис. 130.

Окисление очищенного от сероорганических, смолистых и ароматических соединений углеводородного сырья проводят в алюминиевых окислительных колоннах при 105—120°C в течение 20—24 ч с участием катализатора — раствора солей марганца.

В смеситель *2* подают смесь исходного и возвратного парафина, сюда же из емкости *1* поступает катализатор. Из смесителя масса поступает в окислительную колонну *3*, куда подают очищенный воздух. Низшие, летучие продукты окисления вместе с воздухом пропускают через холодильник *4*, где они конденсируются; затем в сепараторе *5* отделяют конденсат, собирают его в сборнике *7*, а воздух через орошаемый скруббер *6* выводят из системы. Окисленный парафин (оксидат) переводят в шламоотстойник *8* и далее в промывную колонну *9*, где промывают конденсатом и чистой водой. Промытый оксидат направляют в омылитель *10*, омыляют 25%-ным раствором соды при 90—100°C, затем вновь проводят омыление раствором едкого натра в омылителе *11*. Продукты омыления расслаиваются в отстойнике *12* на парафин, возвращающийся в процесс, и раствор мыла, поступающий в печь *13*, где его нагревают до 220—320°C, затем в испарителе от-

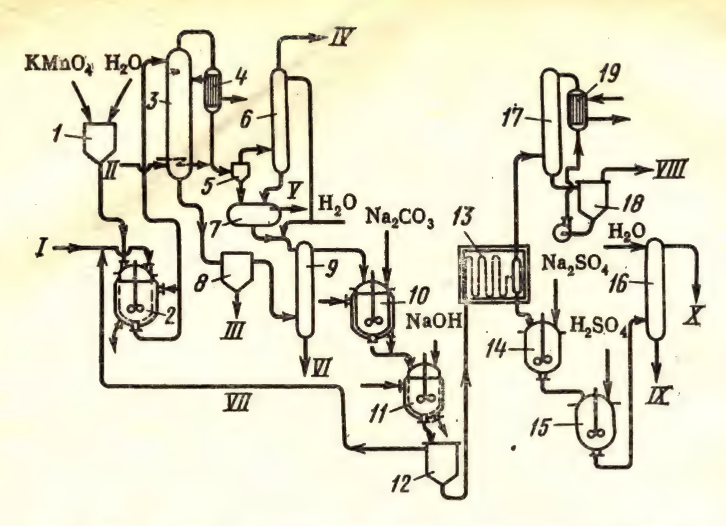


Рис. 130. Схема установки для производства жирных кислот окисления парафинов:

1 — аппарат для приготовления катализатора; *2* — смеситель; *3* — окислительная колонна; *4*, *19* — холодильники; *5* — сепаратор; *6* — скруббер; *7* — сборник конденсата; *8* — шламоотстойник; *9*, *16* — промывные колонны; *10*, *11* — омылители; *12*, *18* — отстойники; *13* — печь; *14* — аппарат для растворения мыла; *15* — аппарат для разложения; *17* — поглотительная колонна; *I* — парафин; *II* — воздух; *III* — шлам; *IV* — отходящие газы на сжигание; *V* — масляный конденсат; *VI*, *IX* — промывные воды; *VII*, *VIII* — возвратный парафин; *X* — жирные кислоты на дистилляцию

деляют остаток парафина, который отводится через поглотительную колонну *17* в отстойник *18*. Для выделения жирных кислот сухое мыло в аппарате *14* разбавляют раствором Na_2SO_4, разлагают серной кислотой в аппарате *15* и промывают в колонне *16*. Полученные высокомолекулярные жирные кислоты поступают на дистилляцию. В жировой промышленности используют фракцию кислот с числом углеродных атомов от C_{10} до C_{16}, заменяющую в производстве мыла растительное масло.

Метиловый спирт (метанол) синтезируют на катализаторе по реакции

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH; \quad \Delta H = -109 \text{ кДж/моль}$$

Константу равновесия реакции

$$K_p = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}\ p^2_{H_2}}$$

вычисляют по уравнению

$$\lg K_p = 3970\,T^{-1} - 7{,}49 \lg T + 0{,}00177\,T - 0{,}0731\,T^2 + 9{,}22. \qquad (XII.5)$$

На рис. 131 показано влияние давления и температуры на равновесное содержание метанола в реакционной смеси.

Для описания скорости реакции синтеза метанола на цинкхромовом катализаторе применяют уравнение, выведенное исходя из предположения, что лимитирующей стадией процесса является адсорбция водорода:

$$u = k_1 \frac{p_{H_2} p_{CO}^{0,25}}{p_{CH_3OH}^{0,25}} - k_2 \frac{p_{CH_3OH}^{0,25}}{p_{CO}^{0,25}},$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции. Температурная зависимость константы скорости прямой реакции соответствует энергии активации $E = 100$ кДж/моль.

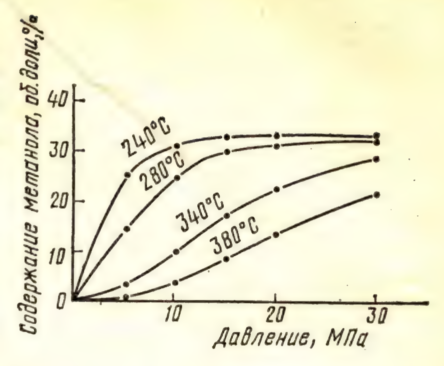


Рис. 131. Зависимость равновесного содержания метанола в реакционной смеси от давления и температуры ($CO : H_2 = 1 : 4$)

Для синтеза метанола применяют катализаторы цинкхромовый и медьцинкхромовый или медьцинкалюминиевый. Технологические условия производства метанола следующие:

Параметры	*Цинкхромовый катализатор*	*Медьсодержащий катализатор*
Давление, МПа	20—30	5—10
Температура, °С	340—380	220—280
Молярное отношение H_2:CO в циркуляционном газе на входе в колонну	6—10	4—8
Объемная скорость, $ч^{-1}$	25 000—40 000	8000—15 000

Выход метанола за один проход газа через катализатор значительно меньше равновесного и составляет 2—5%, поэтому синтез метанола аналогично синтезу аммиака проводят по непрерывной циклической схеме.

Синтез метанола сопровождается образованием побочных продуктов, количество которых в метаноле-сырце зависит от температуры, давления, состава исходной газовой смеси и селективности катализатора. Примерный состав метанола-сырца, полученного на различных катализаторах, приведен ниже:

Состав метанола-сырца, %	*Цинкхромовый катализатор P = 30 МПа*	*Медьсодержащий катализатор P = 5 МПа*
Вода	6—13	9—20
Диметиловый эфир	2—4	0,2—0,4
Метанол (в органической части)	94—97	99,0—99,6
Высшие спирты	0,3—0,8	до 0,1
Альдегиды и кетоны (в пересчете на ацетон)	до 0,1	0,02—0,03
Карбонилы железа, мг/дм³	до 1,0	до 0,5
Азотистые соединения (в пересчете на NH_3)	0,2—1,0	до 0,7

Таким образом, метанол-сырец, полученный на медьсодержащем катализаторе, содержит меньше органических примесей, что облегчает его переработку в высококачественный метанол-ректификат.

Ранее в отечественной промышленности получили распространение системы синтеза метанола под давлением 30 МПа в агрегатах небольшой мощности с использованием цинкхромового катализатора. В последние годы производство метанола в основном осуществляют на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах при давлении 5—10 МПа в высокоэффективных агрегатах большой единичной мощности по энерготехнологической схеме, т. е. с максимальным использованием теплоты всех экзотермических превращений. Такие агрегаты, благодаря высокой степени утилизации теплоты отходящих газов (конвертированного и дымового), почти полностью удовлетворяют собственные потребности в паре и электроэнергии.

На рис. 132 приведена схема производства метанола при 5 МПа в агрегате мощностью 300 тыс. т/год. Природный газ под давлением до 3 МПа после очистки от серосодержащих соединений смешивается с паром и диоксидом углерода в соотношении $CH_4 : H_2O : CO_2 = 1 : 3{,}3 : 0{,}24$. Смесь поступает в трубчатый конвертор, где на никелевом катализаторе при 850—870°С происходит паро-углекислотная конверсия и конвертированный газ направляется в котел-утилизатор. Теплота газа используется для получения пара высоких параметров, а также для подогрева в теплообменнике питательной воды, направляемой в котел-утилизатор. Дальнейшее охлаждение и сепарация выделившейся воды проводится в аппарате воздушного охлаждения и сепараторе. Свежую газовую смесь сжимают компрессором до 5 МПа, смешивают с циркуляционным газом и подают в теплооб-

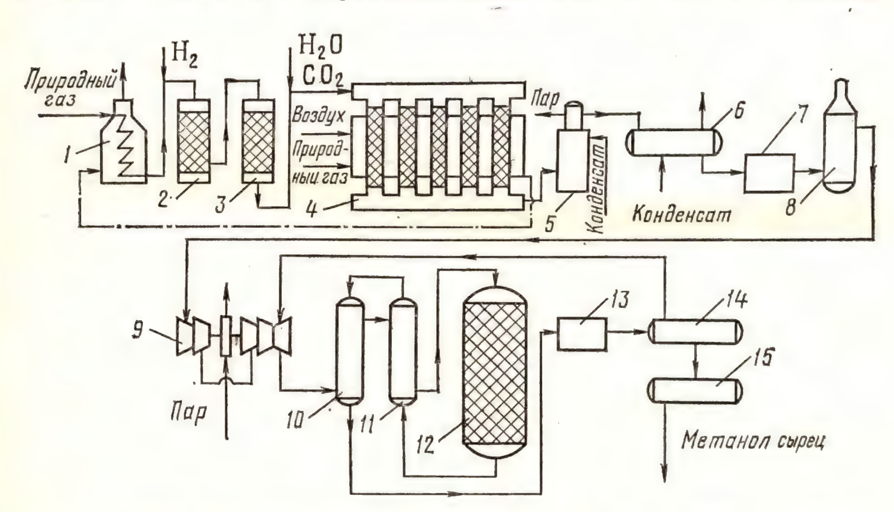


Рис. 132. Схема производства метанола при 5 МПа:

1 — подогреватель природного газа; *2* — реактор для гидрирования соединений серы; *3* — адсорбер сероводорода; *4* — трубчатый конвертор; *5* — котел-утилизатор; *6, 10, 11* — теплообменники; *7, 13* — холодильники-конденсаторы; *8, 14* — сепараторы; *9* — турбокомпрессор; *12* — колонна синтеза; *15* — сборник

менники. Нагретая до 210—230°С за счет теплоты реакционных газов смесь поступает в колонну синтеза, где осуществляется катализ. Реакционные газы выходят из колонны и, отдав свою теплоту исходной газовой смеси, направляются через холодильник-конденсатор в сепаратор. Здесь полученный спирт-сырец отделяется от непрореагировавших газов, которые циркуляционным колесом компрессора дожимаются до давления исходного газа и возвращаются в производство. Полученный метанол-сырец собирают в сборник, очищают от примесей и ректифицируют.

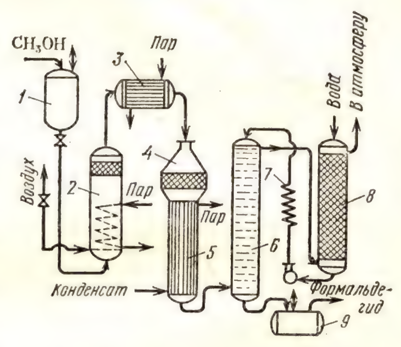


Рис. 133. Технологическая схема производства формальдегида

Метиловый спирт применяют для получения формальдегида, в качестве метилирующего средства в производстве красителей, лекарственных препаратов, метакрилата, в качестве горючего, растворителя и пр.

Формальдегид производят каталитическим окислительным дегидрированием метанола на серебряном или медном катализаторе при 600—700°С; используют также оксидные железо-молибденовые катализаторы, на которых реакции идут при 300—400°С.

$$CH_3OH + 0,5O_2 \rightarrow HCHO + H_2O; \quad \Delta H = -158 \text{ кДж/моль}$$

$$CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2$$

$$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Выход формальдегида составляет около 80% при степени конверсии метилового спирта 85%. На рис. 133 показана схема производства формальдегида.

Из напорного бака *1* метиловый спирт, содержащий 10—12% воды, непрерывно подают в испаритель *2*; сюда же поступает очищенный воздух, барботирующий через слой CH_3OH; при этом воздух насыщается парами спирта (смесь должна содержать около 5 г/л CH_3OH для обеспечения безопасности и необходимого направления процесса). Затем паровоздушная смесь проходит перегреватель *3* и поступает в реактор *4*. Образующийся в реакторе формальдегид сразу же попадает в смонтированный вместе с реактором холодильник *5*. Быстрое снижение температуры предотвращает окисление формальдегида до CO, CO_2 и H_2O. Далее в абсорбере *6* формальдегид поглощается водным раствором формальдегида, поступающим из скруббера *8* и охлаждаемым в холодильнике *7*. Получаемый в абсорбере 36—37%-ный раствор формалина собирают в сборнике *9*.

Формальдегид является ценнейшим сырьем в производстве разнообразных материалов: пластических масс (фено- и аминопласты), полиформальдегида с высокой стойкостью к истиранию; пропаргилового и бутандиолового спиртов (синтез полиамидных смол и каучука),

уротропина, пентаэритрита (производство взрывчатых веществ, синтетических смол, пластификаторов) и многих других. Формальдегид применяют также для дезинфекции и дезинсекции.

3. Химическая переработка этиленовых углеводородов

Этиленовые углеводороды (олефины), обладающие высокой реакционной способностью, широко применяются для промышленного синтеза множества ценных продуктов. Промышленной переработке подвергают главным образом этилен, пропилен, бутилены и бутадиен. В основе переработки их лежат процессы гидратации, окисления, хлорирования, полимеризации, оксосинтеза, окислительного аммонолиза и другие, протекающие как реакции электрофильного присоединения по ненасыщенным углерод-углеродным связям.

Гидратацией олефинов — присоединением воды по двойной связи — получают в промышленности одноатомные спирты; этиловый, изопропиловый и др.

Этиловый спирт, занимающий по объему производства первое место среди продуктов органического синтеза, синтезируют из этилена прямой и сернокислотной гидратацией. Более экономичным способом получения этилового спирта является прямая каталитическая гидратация этилена перегретым водяным паром. Процесс основан на обратимой реакции, протекающей с уменьшением объема и выделением теплоты:

$$CH_2{=}CH_2\ (\text{газ}) + H_2O\ (\text{пар}) \rightleftarrows C_2H_5OH\ (\text{пар});\quad \Delta H = -46\ \text{кДж/моль}$$

Изменение свободной энергии ΔG для данной реакции можно определить, пользуясь эмпирической формулой

$$\Delta G = 110{,}29\ T - 40\,128; \qquad \text{(XII.6)}$$

константу равновесия K_p вычисляют по уравнению

$$\lg K_p = \frac{2100}{T} - 6{,}195. \qquad \text{(XII.7)}$$

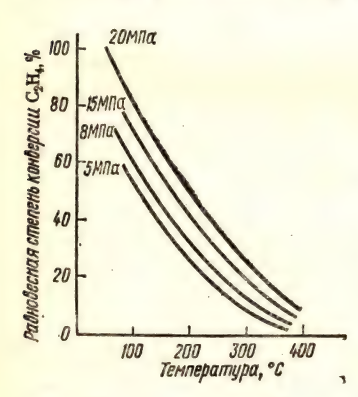


Рис. 134. Зависимость равновесной степени конверсии этилена в спирт от температуры и давления

Согласно термодинамическим данным (рис. 134) равновесие может быть сдвинуто в сторону образования спирта применением высокого давления и понижением температуры. Однако применение высокого давления повышает себестоимость спирта, а низкие температуры снижают скорость реакции.

Высокие скорость реакции и степень конверсии этилена обеспечиваются проведением процесса в оптимальных условиях: температура 280—290°С, давление 7—8 МПа, молярное соотношение $H_2O : C_2H_4 = 0{,}6 : 1$, объемная скорость парогазовой смеси 1800 — 2500 $ч^{-1}$. Вслед-

ствие невысокой степени конверсии этилена за один цикл (4—5%) процесс проводят по циркуляционной схеме, многократно возвращая непрореагировавший этилен вновь на гидратацию. В качестве катализатора применяют главным образом фосфорную кислоту на алюмосиликатном носителе.

На рис. 135 представлена упрощенная схема производства этанола. Смесь сжатых компрессором этилена, циркуляционного газа и

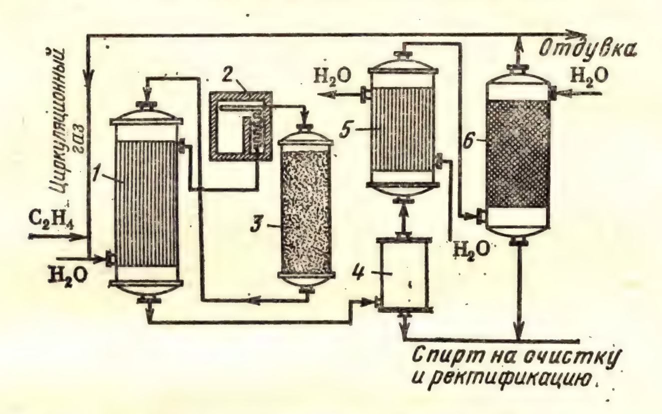


Рис. 135. Схема производства этилового спирта каталитической гидратацией этилена в паровой фазе

паров воды проходит через теплообменник *1*, трубчатую печь *2*, нагревается до 280°С и поступает в контактный аппарат — гидрататор *3* (цилиндрическая колонна высотой 10 м, диаметром 2,5 м, футерованная изнутри красной медью), заполненный катализатором на высоту 8,5 м. Парогазовая смесь, выходящая из гидратора, нейтрализуется щелочью, проходит теплообменник *1*; образующийся конденсат собирается в сборнике *4*; в холодильнике *5* продолжается конденсация паров, затем в сепараторе (не показан на схеме) и скруббере *6* отделяют этилен, возвращающийся в процесс, а водный раствор спирта подвергают очистке и ректификации.

Этиловый спирт применяется в производстве синтетического каучука, душистых веществ, лекарственных препаратов, полимеров, сложных эфиров, являющихся растворителями лаков, как горючее, антифриз и пр.

Окисление этилена кислородом воздуха с участием серебряного катализатора используют для получения окиси этилена:

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \rightarrow 2\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2}; \quad \Delta H = -146 \text{ кДж/моль}$$

Для подавления сильно экзотермической реакции полного окисления этилена:

$$CH_2{=}CH_2 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O; \quad \Delta H = -1322 \text{ кДж/моль}$$

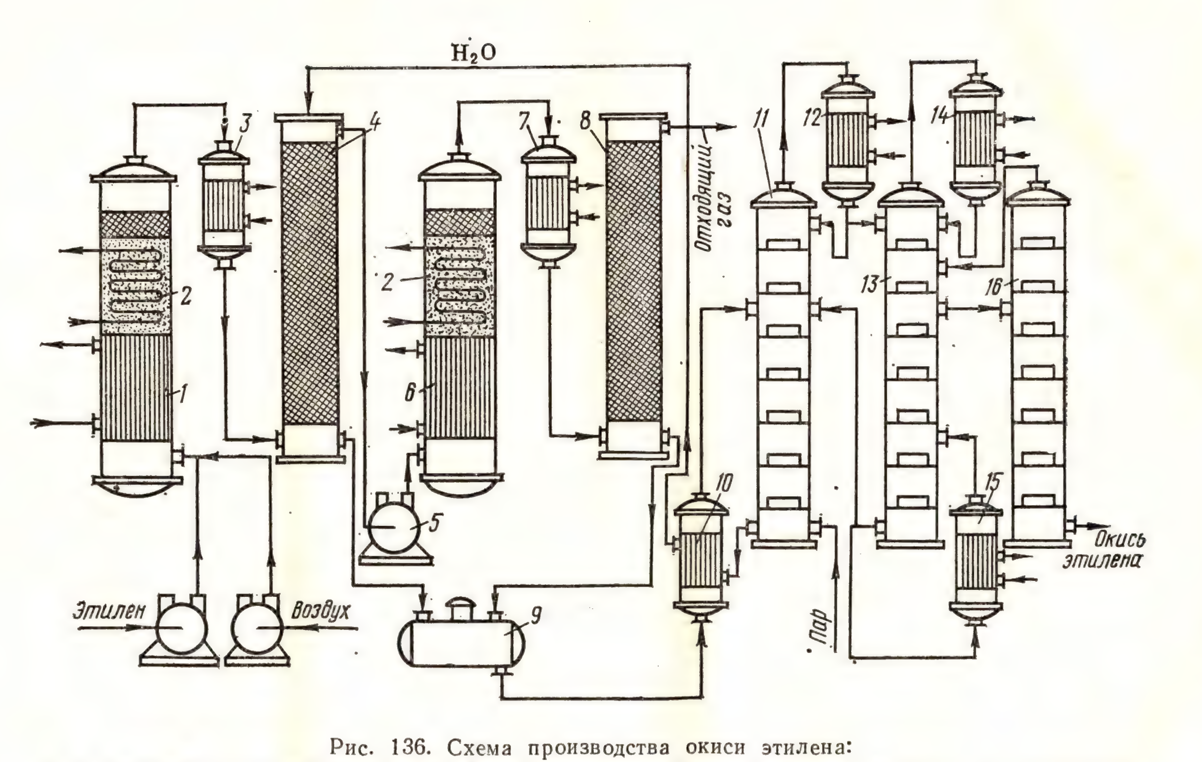


Рис. 136. Схема производства окиси этилена:

1, 6 — контактные аппараты; *2* — змеевик; *3, 7* — трубчатые холодильники; *4, 8* — абсорберы; *5* — компрессор; *9* — сборник; *10* — теплообменник; *11, 13, 16* — барботажные колонны; *12, 14* — дефлегматоры; *15* — кипятильник

уменьшают продолжительность контактирования газовой смеси с катализатором (3—4 с), добавляют пары различных акцепторов кислорода, например дихлорэтана, и быстро охлаждают смесь газов после реакции. Для предотвращения взрыва смеси этилена с воздухом окисление проводят при концентрации этилена в смеси, не превышающей 3—4%.

На рис. 136 представлена схема производства окиси этилена. Этилен, тщательно очищенный от примесей сернистых и мышьяковых соединений, ацетилена (ввиду возможности образования взрывчатых ацетиленидов серебра) и парафиновых углеводородов, подают компрессором под давлением 0,6—0,8 МПа вместе с воздухом в трубное пространство реактора *1*. В трубах и над трубной решеткой мелкозернистый катализатор находится под напором газовой смеси во взвешенном состоянии. Температурный режим (240—260°С) регулируется теплоносителем, циркулирующим в межтрубном пространстве и в змеевике *2*. Газовая смесь для улавливания механически уносимого катализатора проходит фильтр в верхней части аппарата, охлаждается в холодильнике *3* и поступает в абсорбер *4*, где окись этилена извлекается водой, собирается в сборнике *9*, а непрореагировавший этилен и воздух поступают в цикл второй степени, где степень окисления этилена достигает 70%. Водный раствор окиси этилена из сборника *9* поступает в теплообменник *10*, затем в отгонную колонну *11* и через дефлегматор *12* — в ректификационную колонну *13*. Чистую окись этилена (99,5%) отбирают из нижней части колонны *16*.

Окись этилена используется главным образом для производства этиленгликоля

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C{-}CH_2} + H_2O \rightarrow HOCH_2{-}CH_2OH$$

применяемого для получения полиэфирных волокон, этаноламинов, ПАВ, а также в качестве компонента антифризов.

Окислительный аммонолиз пропилена — наиболее экономичный современный метод получения акрилонитрила

$$CH_3CH{=}CH_2 + NH_3 + 1{,}5\,O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCN + 3H_2O;$$

$$\Delta H = -515 \text{ кДж/моль}$$

Процесс осуществляют в паровой фазе при 400—470°С и кратковременном контакте реагента (2—4с) на смешанном катализаторе (например, $Bi_2O_3 : MoO_3 = 1 : 1$). Исходная газовая смесь содержит 5—8% пропилена, 5—9% аммиака и избыток воздуха. Ценными товарными побочными продуктами являются синильная кислота и ацетонитрил. Непрореагировавший аммиак улавливается серной кислотой с образованием сульфата аммония (минеральное удобрение). Вследствие высокой экзотермичности процесса очень важно отводить теплоту из зоны реакции для поддержания оптимальной температуры синтеза (теплота отводится с помощью циркулирующего теплоносителя — воды, расплав солей). На рис. 137 дана упрощенная схема

производства акрилонитрила. В реактор *1* с псевдоожиженным слоем катализатора поступает исходное сырье и водяной пар; затем реакционные газы проходят котел-утилизатор *2*, охлаждаются до 80—90°С, поступают в абсорбер *3* для улавливания аммиака серной кислотой и затем направляются в абсорбер *4*, орошаемый водой. Здесь происходит поглощение водой акрилонитрила, ацетонитрила и синильной

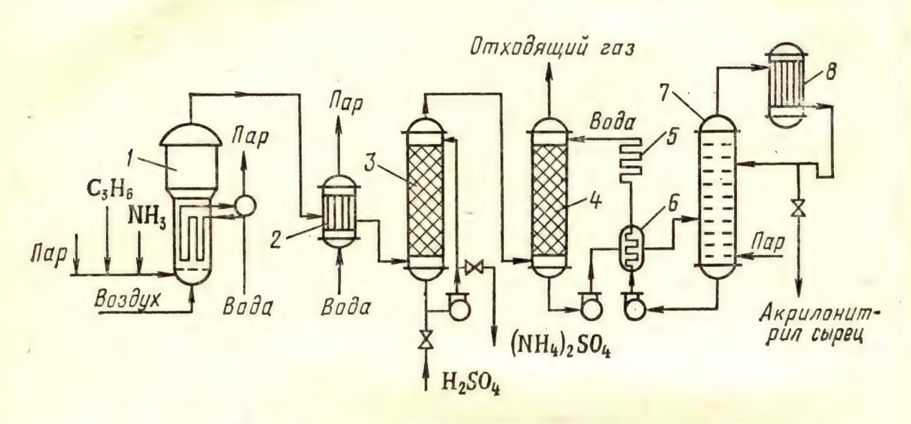


Рис. 137. Упрощенная схема производства акрилонитрила:

1 — реактор; *2* — котел-утилизатор; *3, 4* — абсорберы; *5* — холодильник; *6* — теплообменник; *7* — отпарная колонна; *8* — конденсатор-дефлегматор

кислоты; из полученного раствора в колонне *7* отгоняют сырой акрилонитрил. Из сырого акрилонитрила ректификацией выделяют синильную кислоту, а ацетонитрил от акрилонитрила отделяют экстрактивной дистилляцией с водой (дистиллят содержит акрилонитрил, а кубовый остаток — ацетонитрил). Водный акрилонитрил путем азеотропной перегонки обезвоживают и последующей ректификацией получают технически чистый акрилонитрил (99%). Его применяют в производстве полимерных материалов: волокна нитрон, сополимерного каучука, полиакриловых пластмасс (органическое стекло).

4. Производство ацетилена и его переработка

Ацетилен в промышленности получают из карбида кальция и метана. Карбид кальция — типичный продукт электротермического производства — образуется при взаимодействии негашеной извести с коксом в электрической печи при 1800—2000°С по уравнению реакции

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO; \quad \Delta H = +475 \text{ кДж/моль}$$

Под действием воды карбид кальция легко разлагается с выделением ацетилена и гидроксида кальция:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2; \quad \Delta H = -136 \text{ кДж/моль}$$

Разложение осуществляют в ацетиленовых генераторах двумя способами: «карбид в воду» и «вода на карбид», из которых более экономичен второй. Способ «вода на карбид» заключается в том, что карбид кальция поступает на верхнюю полку генератора, подобного механическим полочным печам, обильно смачивается водой из орошающего устройства и далее, перемещаясь при помощи гребков сверху вниз, практически полностью разлагается. Выделяемый ацетилен загрязнен примесями PH_3, H_2S и NH_3, от которых его очищают промывкой растворами различных окислителей (гипохлорит натрия, хлорная вода, хромовая кислота).

Карбидный способ получения ацетилена очень энергоемкий: для получения 1 кг ацетилена на производство карбида кальция расходуется 10—12 кВт · ч. Сравнительно новым методом получения ацетилена является высокотемпературное разложение парафиновых углеводородов — метана и его гомологов:

$$2CH_4 \rightleftarrows CH{\equiv}CH + 3H_2; \quad \Delta H = +376 \text{ кДж/моль}$$

$$C_2H_6 \rightleftarrows CH{\equiv}CH + 2H_2; \quad \Delta H = +330 \text{ кДж/моль}$$

Этот метод основан на том, что ацетилен термодинамически более устойчив при высоких температурах ($\geqslant 300°C$), чем метан и другие углеводороды.

Разложение метана протекает с образованием свободных радикалов, которые, соединяясь, образуют различные продукты (этан, этилен, ацетилен):

$$CH_4 \xrightarrow{-H\cdot} \cdot CH_3 \xrightarrow{-H\cdot} :CH_2 \xrightarrow{-H\cdot} \dot{:}CH$$
$$\cdot CH_3 \downarrow C_2H_6; \quad :CH_2 \downarrow C_2H_4; \quad \dot{:}CH \downarrow C_2H_2$$

Разложение сопровождается рядом побочных реакций, из которых самая нежелательная — разложение углеводородов на углерод (сажа) и водород:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2; \quad \Delta H = +88 \text{ кДж/моль}$$

Максимального выхода ацетилена и подавления побочных реакций добиваются проведением процесса при $t \geqslant 1300°C$, пониженном давлении и высокой объемной скорости газа, обеспечивающей кратковременное (0,01—0,001 с) пребывание углеводородов в зоне реакции. Разложению ацетилена препятствует быстрое охлаждение газа («закалка»). В промышленности высокотемпературное разложение газообразных и жидких углеводородов (природного газа, нефти) проводят при помощи электрокрекинга и термоокислительного крекинга, который также называется окислительным пиролизом.

Термоокислительный крекинг протекает в присутствии кислорода, окисляющего часть метана; теплоту окислительной реакции используют для поддержания оптимальной температуры процесса:

$$CH_4 + 2O_2 \rightleftarrows CO_2 + 2H_2O; \quad \Delta H = -803 \text{ кДж/моль}$$

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \rightleftarrows CO + 2H_2; \quad \Delta H = -33 \text{ кДж/моль}$$

$$2CH_4 \rightleftarrows C_2H_2 + 3H_2; \quad \Delta H = +376 \text{ кДж/моль}$$

Процесс проводят в печи термоокислительного крекинга (рис. 138). Метан и кислород раздельно подогревают до 400—600°С, смешивают в камере *1* в соотношении 2,0 : 1,6 и с большой скоростью подают в реакционную камеру *2*, где поддерживается температура 1400—1500°С. Время пребывания газов в камере составляет тысячные доли секунды. В продуктах крекинга кроме ацетилена содержатся также водород, сажа, оксид углерода, применяемые в промышленности. Так, на каждую тонну ацетилена образуется водород в количестве, достаточном для производства 3—4 т аммиака; сажи при электрокрекинге получают 50—100 кг на 1 т C_2H_2.

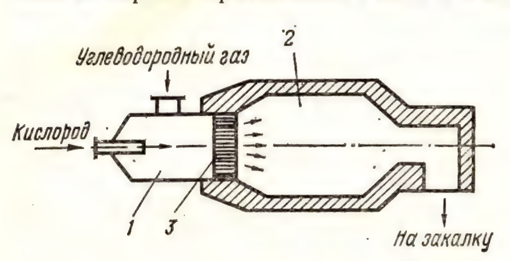


Рис. 138. Печь для термоокислительного крекинга:

1 — камера смешения; *2* — реакционная камера; *3* — блочная горелка

Химическая переработка ацетилена основана на реакции присоединения по кратным связям и реакции конденсации, обусловленной подвижностью водородных атомов ацетилена. К числу важнейших синтезов на основе ацетилена относится производство уксусного альдегида и уксусной кислоты гидратацией ацетилена.

Гидратация ацетилена по реакции М. Г. Кучерова

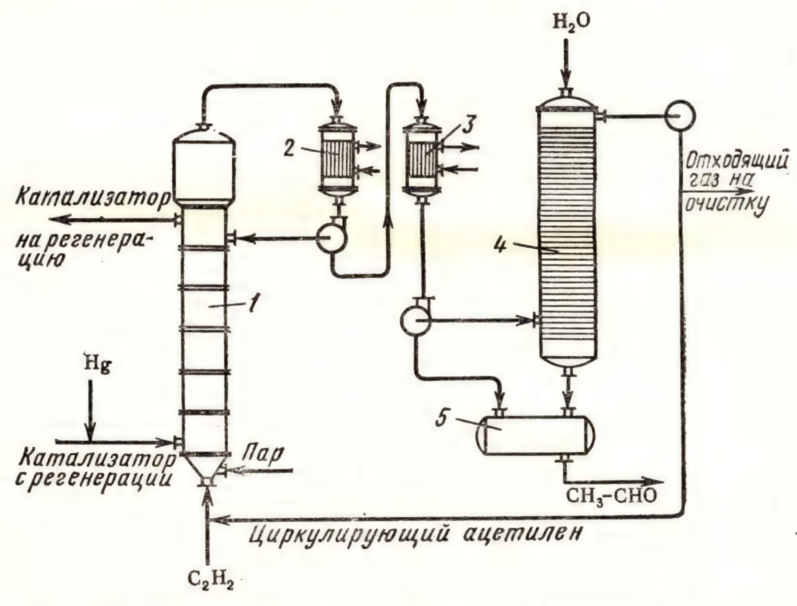


Рис. 139. Схема получения ацетальдегида гидратацией ацетилена в жидкой фазе

протекает с участием катализатора — сульфата ртути с образованием промежуточного неустойчивого винилового спирта, моментально изомеризующегося в уксусный альдегид:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \rightarrow CH_2{=}CHOH \rightarrow CH_3{-}CHO$$

На рис. 139 представлена промышленная схема производства ацетальдегида. В гидрататор *1*, представляющий собой колонну с коническим дном и расширенным верхом, непрерывно подается сжатый очищенный ацетилен в смеси с циркуляционным ацетиленом. Газовая смесь барботирует через контактную жидкость, заполняющую все узкую часть аппарата, при 80—100°С, поддерживаемой при помощи острого пара. За один проход через реактор 50—60% ацетилена превращается в ацетальдегид.

Парогазовая смесь, содержащая ацетальдегид, ацетилен и водяной пар, выходит из верхней части гидрататора и конденсируется в холодильнике *2*. Конденсат водяного пара из холодильника *2* возвращается в гидрататор; водный раствор ацетальдегида, пройдя холодильник *3*, направляется в сборник *5*. Несконденсировавшиеся газы поступают в тарельчатый абсорбер *4*, орошаемый водой, в которой растворяется ацетальдегид, водный раствор его также собирается в сборнике *5*, а ацетилен возвращается в производство. Чистый ацетальдегид получают последовательной дистилляцией и ректификацией. Контактную жидкость, выходящую из гидрататора, регенерируют и возвращают в процесс.

Прямая гидратация ацетилена в присутствии ртутного катализатора имеет серьезные недостатки; к ним относятся значительная токсичность ртути и большой расход ее: на 1 т ацетальдегида безвозвратно теряется около 1,0 кг ртути. Это обусловило разработку новых безртутных методов получения ацетальдегида, как, например, гидратация ацетилена на твердом катализаторе (оксиды металлов, соли фосфорной кислоты), окисление этилена.

Переработку уксусного альдегида в уксусную кислоту осуществляют путем жидкофазного окисления его кислородом воздуха при 60—70°С с участием катализатора — раствора ацетата марганца $Mn(OCOCH_3)_2$ в уксусной кислоте. В качестве промежуточного продукта окисления образуется малоустойчивая легко разлагающаяся надуксусная кислота:

$$CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3C({=}O){-}O{-}OH$$

Надуксусная кислота, взаимодействуя со второй молекулой ацетальдегида, образует перекисное соединение, которое разлагается на две молекулы уксусной кислоты:

$$CH_3C({=}O){-}O{-}OH + CH_3CHO \rightarrow CH_3C({=}O){-}O{-}O{-}CH(OH){-}CH_3$$

$$CH_3{-}C({=}O){-}O{-}O{-}CH(OH){-}CH_3 \xrightarrow[\text{катализатор}]{} 2CH_3COOH$$

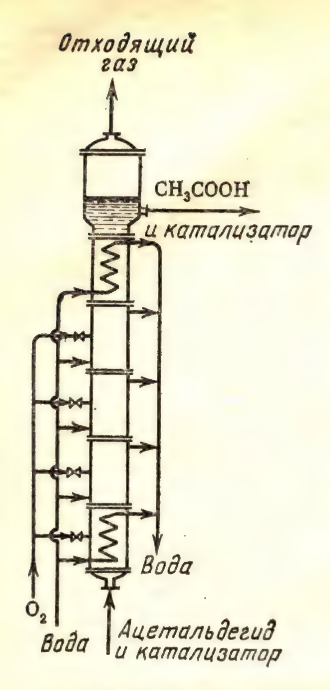


Рис. 140. Схема окислительной колонны

Окислительный реактор (рис. 140) представляет собой собранную из алюминиевых царг колонну с охлаждающими змеевиками. Уксусный альдегид и катализатор вводят в нижнюю часть колонны; кислород подают по всей высоте колонны. По выходе из реактора парогазовую смесь, содержащую уксусную кислоту, непрореагировавший ацетальдегид и побочные продукты реакции, охлаждают; ацетальдегид возвращают в реактор, а сырую уксусную кислоту подвергают дистилляции. Выход уксусной кислоты 90%.

Уксусная кислота служит полупродуктом органического синтеза для получения химических волокон и пластических масс, растворителей, лаков, душистых веществ и многих других продуктов; ее соли применяют в качестве протрав, лекарственных средств.

Гидрохлорированием ацетилена — присоединением хлороводорода по тройной связи в жидкой или газообразной фазе — получают хлористый винил:

$$CH\equiv CH + HCl \rightarrow CH_2{=}CHCl; \quad \Delta H = -184 \text{ кДж/моль}$$

Гидрохлорирование в газовой фазе проводят на катализаторе — активированном угле, пропитанном сулемой, при 150—200°С (рис. 141).

Ацетилен после осушительной колонны *1* смешивают в смесителе

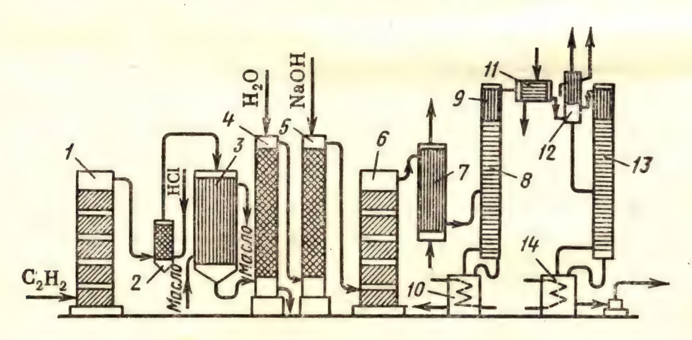


Рис. 141. Получение хлористого винила гидрохлорированием ацетилена:

1, 6 — осушители; *2* — смеситель; *3* — реактор; *4, 5* — скрубберы; *7, 11* — конденсаторы; *8* — ректификационная колонна; *9* — дефлегматор; *10, 14* — кубы; *12* — концевой конденсатор; *13* — колонна для отпарки ацетилена

2 с сухим хлороводородом и смесь подают в трубчатый контактный аппарат *3*. Трубки аппарата заполнены катализатором, а в межтрубном пространстве циркулирует теплоноситель, поддерживающий заданную температуру в трубках. Парогазовую смесь из реактора *3* для удаления хлороводорода промывают водой в скруббере *4* и 10%-ным раствором NaOH в скруббере *5*; затем сырой хлористый винил осушают в колонне *6*, заполненной твердой щелочью, охлаждают и подают на ректификационную установку усложненного типа.

Хлористый винил перерабатывают в полимерные материалы: поливинилхлоридные пластмассы, синтетические волокна, каучуки и лаки.

5. Химическая переработка ароматических углеводородов

В основе химической переработки ароматических углеводородов лежат реакции замещения атомов водорода с получением хлор-, нитро-, сульфо- и других замещенных, реакции изменения замещенных групп (восстановление нитросоединений в амины, замена сульфогруппы на гидроксил), реакции окисления, гидрирования, алкилирования, конденсации.

Хлорированием бензола получают монохлорбензол или другие хлорпроизводные в зависимости от условий хлорирования. Так, при 40—60°C и молярном отношении бензола и хлора 1 : 0,6 на железном катализаторе образуется монохлорбензол; при более низком соотношении и катализаторе $AlCl_3$ получается, в основном, *о*-дихлорбензол (используется в синтезе красителей и средств борьбы с сельскохозяйственными вредителями); при той же температуре (40—60°C) в условиях ультрафиолетового облучения получают гексахлорциклогексан

$$C_6H_6 \xrightarrow{Cl_2} \begin{cases} \to C_6H_5Cl \\ \to C_6H_4Cl_2 \\ \to C_6H_6Cl_6 \end{cases}$$

На рис. 142 дана схема получения хлорбензола с отводом теплоты экзотермической реакции за счет испарения избыточного бензола.

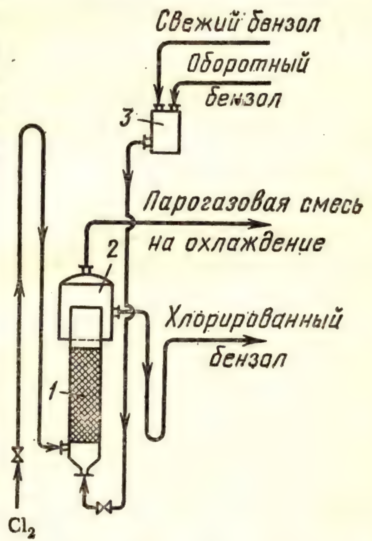


Рис. 142. Аппарат для хлорирования бензола при кипении реакционной массы:

1 — реакционная часть хлоратора; *2* — сепарационная часть хлоратора; *3* — напорный бак для бензола

Хлорирование проводят в стальном цилиндрическом аппарате, футерованном кислотоупорным кирпичом, с насадкой из железных и керамических колец. Смесь свежего и оборотного бензола, обезвоженная азеотропной перегонкой, и сухой электролитический хлор непрерывно поступают в хлоратор *1*. Хлорид

железа, образующийся за счет коррозии железных колец насадки, катализирует процесс хлорирования; температура реакции, поддерживаемая в пределах 76—85°С, обусловливает испарение избыточного бензола. Разделение реакционной массы происходит в верхней части аппарата *2*. Путем последовательной промывки сырого хлорбензола водой и содовым раствором с последующим фракционированием получают чистый хлорбензол. Хлорбензол используют в качестве растворителя, для получения фенола, красителей, инсектицидов.

А л к и л и р о в а н и е б е н з о л а — замещение атомов водорода на алкильную группу — проводят при помощи различных алкилирующих средств: олефинов, спиртов, галогенидов алкилов с участием катализаторов $AlCl_3$, H_3PO_4, H_2SO_4, BF_3.

Э т и л б е н з о л получают барботированием этилена через слой бензола при 90—100°С, повышенном давлении, на катализаторе — безводном хлориде алюминия с небольшими количествами хлороводорода, активирующего катализатор:

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2{-}CH_3; \quad \Delta H = -104 \text{ кДж/моль}$$

Каталитическое действие хлорида алюминия заключается в образовании им в присутствии HCl неустойчивого активированного комплекса с бензолом и олефином (этилен, пропилен и др.), который разрушается с получением алкилбензола; наличие хлороводорода обеспечивается добавкой небольшого количества воды или хлористого этила:

$$CH_2{=}CH_2 + HCl + AlCl_3 \rightarrow [C_2H_5]^+ [AlCl_4]^-$$

$$[C_2H_5]^+ [AlCl_4]^- + C_6H_6 \rightarrow [C_6H_6C_2H_5]^+ [AlCl_4]^-$$

$$[C_6H_6C_2H_5]^+ [AlCl_4]^- \rightarrow C_6H_5C_2H_5 + HCl + AlCl_3$$

Из этилбензола каталитическим дегидрированием получают стирол — ценный мономер, используемый в производстве каучуков и пластмасс. Реакция дегидрирования идет с поглощением теплоты на катализаторе:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightleftarrows C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2 + \Delta H$$

Применяются сложные катализаторы, содержащие в различных соотношениях оксиды хрома, цинка, щелочные компоненты и др.

Процесс дегидрирования проводят в адиабатическом реакторе, с неподвижным слоем гранулированного катализатора, вводят в него перегретый пар, что способствует смещению равновесия в сторону образования стирола. Вводимый перегретый пар выполняет также роль теплоносителя для компенсации эндотермического эффекта реакции.

На рис. 143 дана технологическая схема производства стирола. Этилбензол в смеси с паром, полученным в котле-утилизаторе *1*, поступает последовательно в испаритель *2*, перегреватель *3* и в реактор *4*. Сюда же из печи *9* подается пар, перегретый до 700—750°С.

Контактирование реакционной газовой смеси происходит при 600—630°C на гранулированном катализаторе, который расположен на решетке из жаростойкого сплава. Из реактора газовая смесь, содержащая стирол, этилбензол и продукты побочных реакций, при температуре 565—580°C направляется в перегреватель, испаритель и котел-утилизатор. При этом теплота газовой смеси используется для

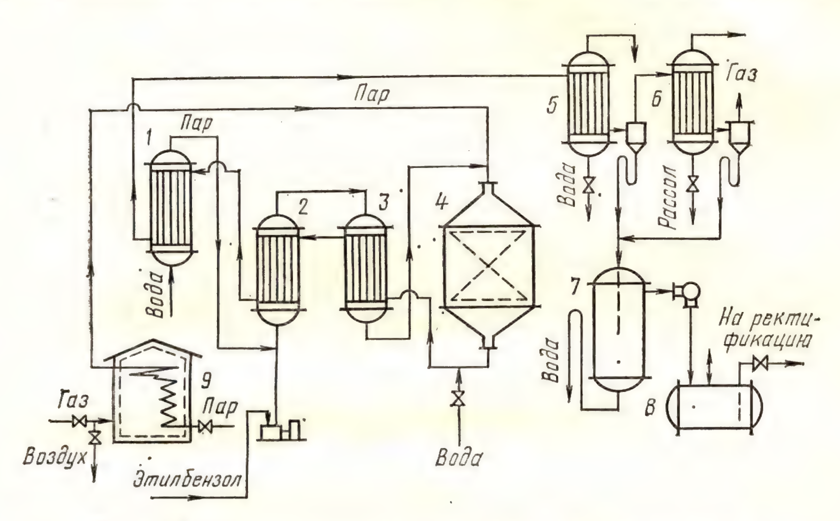


Рис. 143. Технологическая схема производства стирола

подогрева парогазовой смеси, поступающей в реактор, и для получения пара в котле-утилизаторе. Затем парогазовая смесь охлаждается в холодильнике *5*, где конденсируются пары воды. Пары стирола и этилбензола конденсируются в рассольном холодильнике *6*, а в сепараторе *7* происходит отделение органического слоя, собираемого в сборнике *8*. Выделение стирола из органического слоя производят ректификацией в вакууме с добавлением ингибитора полимеризации — гидрохинона.

Изопропилбензол (кумол) получают жидкофазным алкилированием бензола пропиленом на хлориде алюминия, активированном хлороводородом, при температуре около 100°C и давлении 0,1—0,5 МПа:

$$C_6H_6 + CH_3—CH=CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH(CH_3)_2; \quad \Delta H = -104 \text{ кДж/моль}$$

Кумол получают также парофазным алкилированием избытка бензола пропиленом (5 : 1) при 250—300°C и давлении 3,45 МПа. Катализатором служит фосфорная кислота на носителе. Кумол используют главным образом как сырье для совместного получения фенола и ацетона и для производства α-метилстирола.

Совместное получение фенола и ацетона

осуществляют окислением кумола с последующим сернокислотным разложением гидроперекиси кумола по уравнениям реакций:

$$C_6H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}} + O_2 \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-OOH$$

$$C_6H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-OOH \xrightarrow{H^+} C_6H_5OH + (CH_3)_2CO$$

Технологическая схема производства их показана на рис. 144.

Подогретый и очищенный воздух поступает под давлением 0,4 МПа в нижнюю часть тарельчатой окислительной колонны *1*. На верхнюю тарелку колонны из сборника *5* поступает свежий и оборотный изопропилбензол, подогретый в теплообменнике *4*. Барботирующий воздух уносит пары изопропилбензола и воды, проходит холодильник *2*, где пары конденсируются; конденсат промывают водным раствором щелочи в сепараторе *3*, и отделившийся углеводородный слой со свежей порцией изопропилбензола возвращается в процесс. Гидроперекись кумола (концентрация ~30%) поступает в ректификационную колонну *6*, соединенную с конденсатором-дефлегматором *7*. В процессе ректификации отделяется изопропилбензол, возвращаемый после щелочной промывки на окисление, а в кубовой жидкости остается 70—75%-ная гидроперекись кумола. Повторной вакуум-ректификацией (на схеме не указано) концентрацию гидроперекиси повышают до 88—93%. Из сборника *9* концентрированная гидропе-

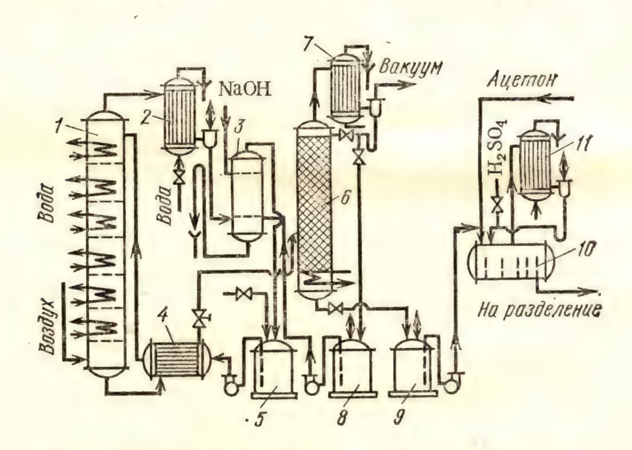


Рис. 144. Технологическая схема производства фенола и ацетона:

1 — окислительная колонна; *2* — холодильник; *3* — сепаратор-промыватель; *4* — теплообменник; *5, 8, 9* — сборники; *6* — ректификационная колонна; *7* — конденсатор-дефлегматор; *10* — реактор разложения; *11* — обратный конденсатор

рекись кумола поступает в секционный реактор *10*; разложение проводят серной кислотой в избытке ацетона так, чтобы концентрация кислоты в жидкости не превышала 0,05—0,1%. Легко испаряющийся ацетон конденсируется в испарителе-конденсаторе *11* и возвращается в реактор *10*.

Продукты разложения нейтрализуют водным раствором щелочи и подают на разделение в непрерывно действующие ректификационные колонны. В результате разделения получают ацетон, фенол и как побочные продукты — α-метилстирол и ацетофенон. α-Метилстирол $C_6H_5C(CH_3) = CH_2$ применяют в качестве мономера для производства одного из видов каучука путем сополимеризации с бутадиеном. Фенол применяют в производстве пластмасс, красителей, лекарственных препаратов и др.

Окислением ароматических углеводородов получают карбоновые кислоты, в частности терефталевую $COOH—C_6H_4—COOH$. Терефталевая кислота и продукт ее этерификации — диметилтерефталат — мономеры в производстве синтетического волокна лавсана (терилен). Процесс производства диметилтерефталата состоит из четырех стадий:

1. Окисление *n*-ксилола в *n*-толуиловую кислоту:

$$n\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow[-H_2O]{+1{,}5\,O_2} n\text{-}C_6H_4\begin{cases}COCH\\CH_3\end{cases};\quad \Delta H = -1365\ \text{кДж/моль}$$

2. Этерификация метиловым спиртом в монометиловый эфир *n*-толуиловой кислоты (метил-*n*-толуилат):

$$n\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH_3\end{cases} + CH_3OH \rightleftarrows n\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\CH_3\end{cases} + H_2O;$$

$$\Delta H = -29\ \text{кДж/моль}$$

3. Окисление *n*-толуиловой кислоты в моноэфир терефталевой кислоты:

$$n\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\CH_3\end{cases} \xrightarrow[-H_2O]{+O_2} n\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\COOH\end{cases};\quad \Delta H = -674\ \text{кДж/моль}$$

4. Этерификация *n*-толуиловой кислоты метиловым спиртом в диметилтерефталат:

$$n\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\COOH\end{cases} + CH_3OH \rightleftarrows n\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\COOCH_3\end{cases} + H_2O;$$

$$\Delta H = -29\ \text{кДж/моль}$$

Окисление проводят воздухом или кислородом при 140—180°С и 0,6—1,0 МПа при участии катализатора солей металлов переменной степени окисления (например, нафтената кобальта) в количестве 0,05—0,2%. На рис. 145 показана технологическая схема производства диметилтерефталата.

В окислительную барботажную колонну *1* подают *n*-ксилол, обо-

ротный метил-*п*-толуилат (1 : 2) и очищенный воздух. Из нижней части колонны реакционная масса поступает в сборник *3*, насосом высокого давления *4* подается в эфиризатор *7* с колпачковыми тарелками, где противотоком движутся пары метилового спирта, перегретые в испарителе-перегревателе *6*. Процесс этерификации идет приблизительно при 250°С и 2,5 МПа.

Пары метанола и воды конденсируются в аппарате *9*, откуда спирт идет на регенерацию. Образующаяся смесь эфиров поступает в испа-

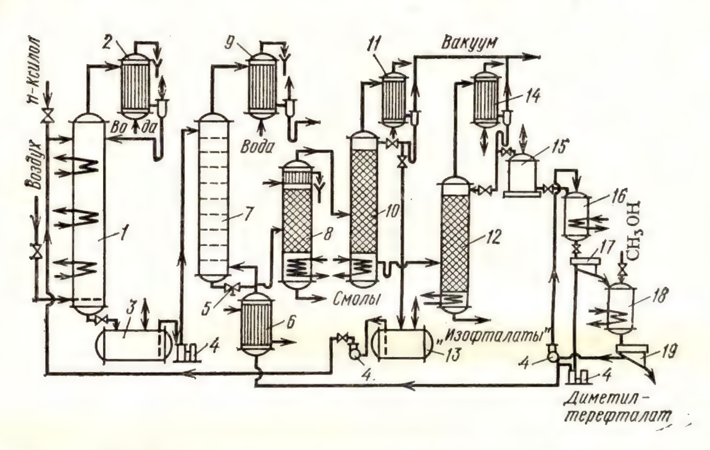


Рис. 145. Технологическая схема производства диметилтерефталата:

1 — окислительная колонна; *2* — холодильник; *3, 13, 15* — сборники; *4* — насосы; *5* — редукционный вентиль; *6* — испаритель-перегреватель; *7* — эфиризатор; *8* — испаритель; *9* — конденсатор; *10, 12* — ректификационные колонны; *11, 14* — конденсаторы-дефлегматоры; *16, 18* — автоклавы; *17, 19* — центрифуги

ритель *8* для отделения смолистых примесей, а затем в ректификационную колонну *10*. Метил-*п*-толуилат (легкий погон) конденсируется в конденсаторе-дефлегматоре *11*, собирается в сборнике *13* и возвращается на окисление. Кубовый остаток поступает в насадочную вакуумную колонну *12*, где отгоняется диметилтерефталат от примесей, конденсируется в аппарате *14* и собирается в сборнике *15*. Диметилтерефталат высокой степени чистоты (99,9%) получают дополнительной очисткой: растворяют в метаноле при 100°С в автоклавах *16* и *18*, отфильтровывают, промывают и отжимают на центрифугах *17* и *19*. Выход диметилтерефталата составляет 75—80%.

6. Проблема использования хлороводорода, образующегося в процессах хлорирования углеводородов

Хлороводород является отходом хлорирования парафиновых и ароматических углеводородов нефтепереработки, широко применяемого в промышленном органическом синтезе. Утилизация представляет собой актуальную задачу, связанную с удешевлением продук-

тов хлорирования, улучшением санитарных условий, борьбой с коррозией металлов.

Часть хлороводорода используется для производства соляной кислоты путем противоточной абсорбции HCl водой. Однако местные потребности в соляной кислоте обычно много меньше, чем возможности ее производства из хлороводорода. Транспорт соляной кислоты на дальние расстояния затруднен ввиду ее большой коррозионной способности.

Перспективным путем утилизации HCl является метод окислительного хлорирования. Этим методом в современной промышленности синтезируют из этилена винилхлорид: в реакторе окислительного хлорирования этилен превращается в 1,2-дихлорэтан, каталитическим разложением которого получают хлористый винил; образующийся при этом HCl вновь направляют в реактор:

$$2CH_2{=}CH_2 + 4HCl + O_2 \rightarrow 2CH_2Cl{-}CH_2Cl + 2H_2O; \quad \Delta H = -238 \text{ кДж/моль}$$

$$CH_2Cl{-}CH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CHCl + HCl$$

Процесс окислительного хлорирования идет при 260—300°C в присутствии катализатора (хлорная медь на инертном носителе); пиролиз дихлорэтана проводят при 500°C на пористом катализаторе (пемза). На рис. 146 показана упрощенная схема синтеза винилхлорида из этилена.

В смесителе *1* этилен, рециркулирующий газ и хлороводород смешиваются с кислородом и поступают в реактор *2* с псевдоожиженным катализатором; пары образовавшегося дихлорэтана и непрореагировавшие этилен, кислород и HCl охлаждаются в холодильнике

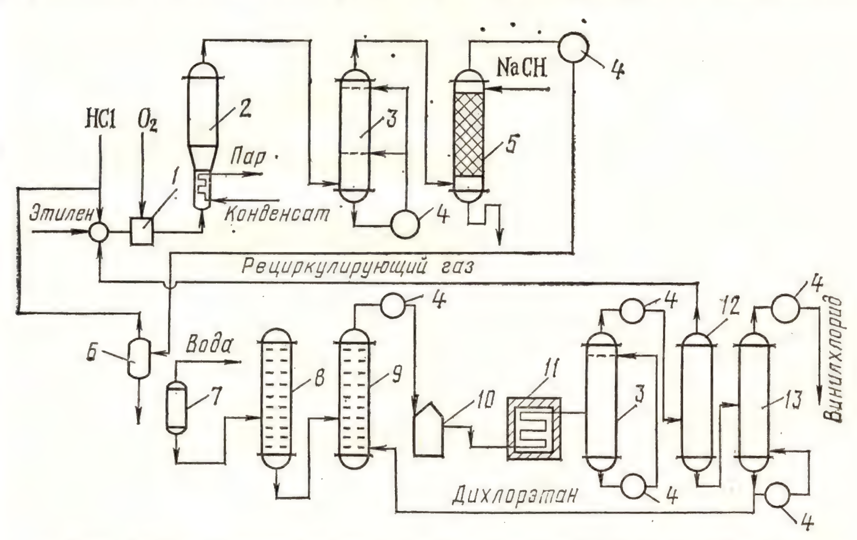


Рис. 146. Упрощенная схема синтеза винилхлорида из этилена:

1 — смеситель; *2* — реактор оксихлорирования; *3* — холодильник непосредственного смешения; *4* — холодильник; *5* — скруббер; *6* — газоотделитель; *7* — сепаратор; *8* — осушительная колона; *9, 12, 13* — ректификационные колонны; *10* — сборник дихлорэтана; *11* — трубчатая печь

непосредственного смешения *3* смесью воды и дихлорэтана, поступающих из холодильника *4*. Затем газопаровая смесь проходит горячий щелочной скруббер *5*, в котором очищается от HCl и CO_2, охлаждается в холодильнике и, проходя газоотделитель *6*, отделяется от газов — смеси этилена и кислорода, которые возвращаются в реактор (рециркулирующий газ). Водный дихлорэтан в сепараторе *7* отделяется от воды, поступает в осушительную колонну *8*, где с помощью азеотропной перегонки окончательно обезвоживается и подается в ректификационную колонну *9*; дихлорэтан собирается в сборнике *10*. Последующий пиролиз дихлорэтана с получением винилхлорида происходит в трубчатой печи *11*; реакционная смесь из печи поступает в холодильник непосредственного смешения, охлаждается циркулирующим охлажденным дихлорэтаном и, пройдя холодильник *4*, поступает в ректификационную колонну *12*, где отделяется HCl, который возвращается в реактор окислительного хлорирования, а винилхлорид и непревращенный дихлорэтан разделяются в ректификационной колонне *13*; дихлорэтан возвращается в колонну *9*, а винихлорид поступает на полимеризацию.

Значительный интерес для утилизации представляет комбинирование предприятий на базе газов нефтепереработки, в частности совместная переработка этилена и ацетилена в винилхлорид; хлороводород, образующийся при получении винилхлорида из этилена, используют для гидрохлорирования ацетилена:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_2ClCH_2Cl \xrightarrow{\text{пиролиз}} CH_2{=}CHCl + HCl$$

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{HCl} CH_2{=}CHCl$$

Экономичным способом утилизации хлороводорода является комбинирование хлорирования метана с окислительным хлорированием в целях получения хлорзамещенных метана:

$$CH_4 + 4Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 4HCl$$

$$CH_4 + 4HCl + O_2 \rightarrow CCl_4 + 2H_2O$$

В этом процессе кроме четыреххлористого углерода получают метиленхлорид и хлороформ. Четыреххлористый углерод применяется как растворитель, в сельском хозяйстве (фумигант), для тушения пожаров и др. Хлороформ — ценный промежуточный продукт в синтезе фреонов, фторопластов (мономера — тетрафторэтилена) и др.

Окислительным хлорированием получают также хлорбензол из парогазовой смеси бензола, хлороводорода и воздуха (кислорода) при 230°C на смешанном катализаторе (Al_2O_3 — $CuCl_2$ — $FeCl_3$):

$$C_6H_6 + HCl + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow C_6H_5Cl + H_2O$$

Для утилизации хлороводорода можно применять электрохимическое окисление его в хлор.

Предложен хромцезиевый катализатор и способ применения его для окисления хлороводорода до хлора, т. е. регенерации хлора из отходящих газов хлорирования органических соединений.

ГЛАВА XIII
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Высокомолекулярные соединения (полимеры), к которым относятся целлюлоза, каучуки, пластмассы, химические волокна, лаки, клеи, пленки и т. п., играют важную роль в создании разнообразных материалов и изделий.

Применение полимеров в новой технике обусловлено весьма ценным сочетанием свойств (высокая механическая прочность, малая плотность, стойкость в агрессивных средах, эластичность и упругость, износостойкость и т. д.) с высокой технологичностью, а также доступностью и разнообразием исходного сырья. Технический прогресс в современном машиностроении, самолето- и судостроении, радиоэлектронике, ракетной и атомной промышленности, в освоении космоса и т. п. неосуществим без полимерных материалов. Решение многих актуальных народнохозяйственных задач — повышение качества, надежности и долговечности изделий, борьба с коррозией металлов, экономия металлов, увеличение сельскохозяйственной продукции и т. п. — непосредственно связано с применением высокомолекулярных соединений. Потребность в полимерных материалах порождает создание новой, прогрессивной технологии получения и переработки их.

1. Общие сведения о высокомолекулярных соединениях и способах их получения

Отличительная особенность полимеров — огромные размеры молекул (макромолекул), из которых они построены. В макромолекулах сотни и тысячи атомов связаны друг с другом, молекулярная масса полимеров исчисляется десятками, сотнями тысяч и вплоть до миллионов. Макромолекулы построены из многократно повторяющихся однотипных групп атомов — элементарных звеньев. Число элементарных звеньев, входящих в состав макромолекулы, называется степенью полимеризации n.

В отличие от низкомолекулярных веществ полимеры не являются индивидуальными веществами со строго определенными физическими константами и, в частности, с определенной молекулярной массой. Они представляют собой смесь макромолекул одинакового строения, но с различной, хотя и близкой, молекулярной массой; такую смесь нельзя разделить на индивидуальные вещества. Молекулярная масса полимера M_r есть величина среднестатистическая, она равна произведению молекулярной массы элементарного звена m на степень полимеризации n:

$$M_r = mn. \tag{XIII.1}$$

С увеличением молекулярной массы уменьшается растворимость полимера, повышается температура его размягчения и плавления, возрастает прочность. Прочность полимера связана также с его способностью к кристаллизации (кристалличностью). Под кристаллично-

стью полимеров понимается параллельное, упорядоченное расположение цепей, образующих кристаллические участки. Такие кристаллические участки в макромолекуле связаны с аморфными, которые характеризуются неупорядоченным расположением цепей. Отношение кристаллической части к аморфной называется степенью кристалличности и выражается в процентах. С увеличением степени кристалличности повышаются прочность и жесткость полимера.

Важной характеристикой высокомолекулярных соединений является отношение их к нагреванию. В зависимости от температуры аморфные высокомолекулярные соединения могут находиться в трех состояниях: стекловидном (подобно твердому стеклу), высокоэластичном и вязкотекучем (пластичном), а при изменении температуры могут переходить из одного состояния в другое:

$$\text{стекловидное} \;\underset{\leftarrow t_с \leftarrow}{\overset{\rightarrow t_р \rightarrow}{}}\; \text{высокоэластичное} \rightleftarrows t_т \rightleftarrows \text{вязкотекучее}$$

$$\xrightarrow{\text{нагревание}} \qquad \xleftarrow{\text{охлаждение}}$$

где $t_р$, $t_с$ и $t_т$ — температуры размягчения, стеклования и текучести.

Изменение состояния непосредственно влияет на механические свойства полимеров и играет важную роль при переработке и использовании полимерных материалов. По отношению к нагреванию полимеры разделяют на термопластичные и термореактивные. Термопластичные могут многократно размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении. Термореактивные при нагревании плавятся, но затем макромолекулы связываются между собой поперечными мостиками; образующийся полимер затвердевает, становится неплавким и нерастворимым.

Физико-механические свойства термопластичных и термореактивных полимеров (температура размягчения, механическая прочность, ударная вязкость, жесткость и др.) непосредственно связаны с молекулярной массой, а также с их химической структурой, типом связей, геометрической формой макромолекул, пространственным строением.

Полимеры характеризуются наличием ковалентных связей, соединяющих элементарные звенья в макромолекулу (внутриатомное взаимодействие), и невалентных связей, обусловливающих межмолекулярное взаимодействие. К межмолекулярному взаимодействию относится, в частности, образование водородных связей в полиамидах, которые и определяют высокие температуры плавления подобных полимеров.

Классификацию высокомолекулярных соединений проводят по нескольким признакам: по происхождению, химическому составу основной цепи, структуре макромолекул, методу получения и др. По происхождению различают природные, искусственные и синтетические полимеры. Искусственные получают химической переработкой природных полимеров, синтетиче-

ские — синтезом из низкомолекулярных веществ (мономеров). По химическому составу основной цепи полимеры делят на карбоцепные, гетероцепные и элементорганические.

К а р б о ц е п н ы е полимеры содержат в основной цепи звенья в виде углерода:

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

Ответвления же от основной цепи представляют собой атомы водорода, галогены, алкильные или гидроксильные группы и др. Примерами карбоцепных полимеров могут служить: полиэтилен $[-CH_2-$ $-CH_2-]_n$, политетрафторэтилен (фторопласт) $[-CF_2-CF_2-]_n$, полибутадиенстирольный каучук

$$\left[-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

Г е т е р о ц е п н ы е полимеры имеют в основной цепи атомы углерода, чередующиеся с атомами кислорода, азота, серы и др. К гетероцепным высокомолекулярным соединениям относятся, например, капрон $[-CO-(CH_2)_5-NH-]_n$ и лавсан $[-OCO-C_6H_4-COOCH_2-$ $CH_2-]_n$.

Э л е м е н т о р г а н и ч е с к и е полимеры не содержат углерода в основной цепи, но боковые ветви R представляют собой углеродсодержащие группы. Например, кремнийорганические полимеры

$$\left[-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O-\right]_n$$

Такие полимеры более термостойки, чем карбоцепные и гетероцепные.

По строению макромолекул различают линейные, разветвленные и трехмерные полимеры.

М а к р о м о л е к у л ы л и н е й н о г о с т р о е н и я имеют неразветвленную цепь, подобную нити с отношением длины к поперечному размеру, примерно 1000 : 1. Каждое элементарное звено А такой молекулы связано лишь с двумя звеньями, т. е. цепь имеет вид — А—А—А—... При этом молекулы могут быть изогнутыми и даже свернутыми в спирали.

Полимеры, состоящие из молекул линейного строения, при средних значениях n, как правило, эластичны, легко плавятся, растворяются в органических растворителях. Примером линейного строения служат макромолекулы полиэтилена и ряда других термопластичных полимеризационных смол.

Р а з в е т в л е н н ы е м а к р о м о л е к у л ы имеют длинную основную цепь, к которой присоединены короткие ветви (рис. 147). В них элементарное звено может быть связано с двумя, тремя и четырьмя соседними звеньями. Полимеры, состоящие из разветвленных молекул, как правило, менее эластичны, при нагре-

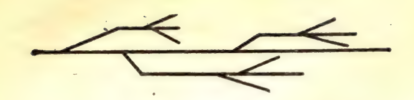


Рис. 147. Разветвленная структура полимеров

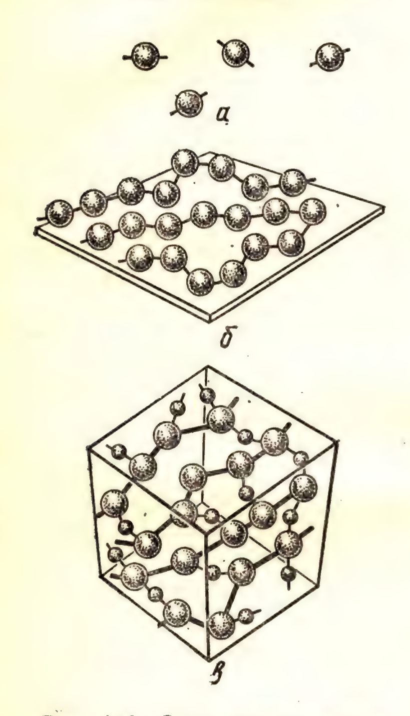


Рис. 148. Связь между мономерами в молекуле полимера:
а — мономеры; *б* — полимер с линейными связями; *в* — полимер с пространственными связями

вании размягчаются, но трудно плавятся, в растворителях набухают. Примером таких полимеров может служить крахмал.

Макромолекулы трехмерной структуры (рис. 148) получаются в результате связывания, сшивания линейных и разветвленных цепей поперечными химическими связями. В зависимости от степени разветвления они тверды или каучукоподобны, при повышенной температуре не плавятся, но могут разрушаться, не растворяются ни в каких растворителях и лишь в некоторых случаях могут ограниченно набухать. В качестве примеров можно привести фенолоформальдегидные смолы в конечной стадии смолообразования и ряд других поликонденсационных смол.

По методу получения (полимеризация, поликонденсация) различают полимеризационные и поликонденсационные полимеры. Полимеризацией называется реакция соединения мономеров, содержащих кратные связи или напряженные циклы, в макромолекулу полимера. Полимеризация идет за счет разрыва кратных связей (реакция а) или раскрытия цикла (реакция б) без выделения каких-либо низкомолекулярных веществ; образующиеся макромолекулы полимера имеют одинаковый с исходным мономером элементарный состав:

$$n\,CH_2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\right]_n \qquad (а)$$

где R —CH_3, —Cl, —OH, —CN и др.

$$n\,R-CH-CH_2 \ (\text{эпоксидный цикл через } O) \rightarrow \left[-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O-\right] \qquad (б)$$

Общая схема полимеризации:

$$n\,A \rightarrow [-A-]_n$$

где [—A—] — элементарное звено; n — степень полимеризации.

Полимеризация протекает по механизму цепной реакции — цеп-

ная полимеризация — или как ступенчатая полимеризация. Цепная полимеризация состоит из трех элементарных реакций: возбуждение процесса (образование активного центра), рост цепи и обрыв цепи:

$$M_1 \xrightarrow{\text{возбудитель}} M_1^* \text{ образование активного центра}$$

$$\left.\begin{array}{l} M_1^* + M_1 \rightarrow M_2^* \\ \cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots \\ M_{n-1}^* + M_1 \rightarrow M_n^* \end{array}\right\} \text{рост цепи}$$

$$M_n^* \rightarrow M_n \text{ обрыв цепи}$$

Активным центром цепной полимеризации являются радикалы — электронейтральные частицы с неспаренными электронами — или ионы. Образование радикалов происходит под возбуждающим действием повышенной температуры (термическая полимеризация), кванта света (фотохимическая), облучения γ-лучами (радиационная), инициаторов (химически неустойчивых веществ — пероксидов, гидропероксидов и др.).

Возникновению активных ионов — ионной полимеризации — благоприятствуют катализаторы: кислоты, галогениды металлов, металлорганические соединения; катализаторы с мономером образуют каталитический комплекс, диссоциирующий на ионы, которые и вызывают рост цепи. Ионная (цепная) полимеризация с применением металлорганических смешанных катализаторов типа $[AlR_3 \cdot TiCl_4]$, где R — радикал, например $R—C_2H_5$, лежит в основе получения стереорегулярных полимеров. Такие полимеры имеют правильное, упорядоченное расположение боковых групп в плоскости основной цепи макромолекулы. Они отличаются повышенной прочностью и термостойкостью.

Ступенчатая полимеризация происходит за счет перемещения в молекуле мономера атома водорода или других групп атомов с последовательным уплотнением в димеры, тримеры и т. д., которые могут быть выделены на нужной стадии полимеризации.

Разновидностью реакции полимеризации является процесс сополимеризации — совместной полимеризации двух или большего числа мономеров с образованием сополимеров. Макромолекула сополимеров построена из разных элементарных звеньев соответственно исходным мономерам:

$$n\text{А} + m\text{Б} \rightarrow \text{—А—А—Б—Б—Б—А}$$

Расположение элементарных звеньев в макромолекуле сополимеров носит случайный характер. Изменяя исходные мономеры, их соотношение, можно получать сополимеры с нужными свойствами.

Скорость полимеризации $u_п$ и средняя молекулярная масса полимера M_r зависят от концентраций мономера и инициатора, активности и типа катализатора, характера растворителя, температуры и пр. При повышении температуры возрастает число элементарных

реакций, увеличивая скорость образования активных центров, что вызывает ускорение реакции и рост цепи. Одновременно резко возрастает скорость обрыва цепи, а также возникают побочные реакции между функциональными группами мономера и полимера (уменьшаются молекулярная масса и степень полимеризации). Зависимость $u_п$ и M_r от концентрации мономера показана на рис. 149.

Для процесса полимеризации, проводимого в среде инертного растворителя, скорость полимеризации можно выразить уравнением

$$u_п = kM_r, \quad \text{(XIII.2)}$$

где $n > 1$.

Основные методы полимеризации, применяемые в промышленности: полимеризация в массе — блочный метод, полимеризация в растворах; полимеризация в эмульсии и суспензии.

Полимеризация в массе — наиболее простая по методу ее осуществления. При периодическом способе в реакционный сосуд подают газообразный или жидкий мономер вместе с инициатором или катализатором и нагревают до нужной температуры. В результате полимеризации образуется сплошная масса (блок) полимера в виде пластины, стержня, цилиндра (полистирол, бутадиеновый каучук). Недостаток метода — сложность регулирования температурного режима в массе с высокой вязкостью, что приводит к образованию неоднородного продукта.

На современных установках полимеризацию в массе производят непрерывным методом в системе полимеризаторов. Применение перемешивания в реакторе обеспечивает оптимальный температурный режим и получение однородного полимера в виде крупки или гранул.

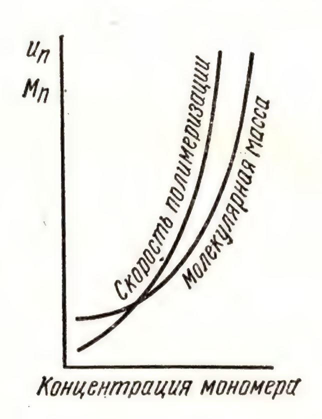


Рис. 149. Зависимость скорости полимеризации ($u_п$) и средней молярной массы ($M_п$) от концентрации мономера

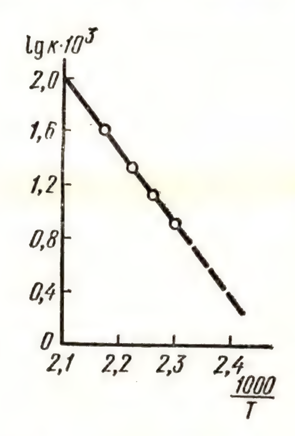


Рис. 150. Зависимость константы скорости поликонденсации гексаметилендиамина с себациновой кислотой ($E = 100$ кДж/моль) от температуры

Полимеризация в растворах проводится в инертном растворителе; если в нем растворимы и мономер, и образующийся полимер, то получают готовый продукт — лак; когда же растворим только мономер, полимер выпадает в осадок; его отфильтровывают, промывают и высушивают. Полимеризацию в растворах применяют в производстве синтетических лаков и клеев.

Полимеризация в эмульсии применяется наиболее часто. Полимеризация мономера происходит в водной среде (инертнодисперсионная среда, содержащая 30—60% мономера) в присутствии эмульгатора, водорастворимых инициаторов и некоторых других компонентов. Эмульгаторы (мыла, соли сульфокислот) снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз мономер — вода, обеспечивая диспергирование в воде мономера и создание устойчивой эмульсии. К важным преимуществам метода эмульсионной полимеризации относятся легкость регулирования температуры, большая скорость процесса (несколько часов или даже минут вместо суток в блочном методе), однородность полимера, а также дешевизна дисперсионной среды (вода), ее негорючесть; кроме того, возможность получения мелкоизмельченного полимеризационного продукта, непосредственно пригодного к дальнейшей переработке. Реакцией полимеризации в промышленности получают полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, различные каучуки и др.

Поликонденсацией называют процесс образования макромолекулы полимера в результате соединения различных мономеров с одновременным выделением низкомолекулярных веществ (H_2O, NH_3, HCl, CO_2 и др.). Элементарный состав поликонденсационных полимеров отличается от элементарного состава исходных мономеров.

Выделение низкомолекулярных веществ, образующихся за счет функциональных групп мономеров (OH, NH_2, $COOH$ и др.), обусловливает обратимость реакции поликонденсации; обратимая поликонденсация характеризуется константами равновесия K и скоростей прямой k_1 и обратной k_2 реакций, связанными между собой соотношением $K = k_1/k_2$. Фактическую скорость реакции поликонденсации (скорость образования высокомолекулярных веществ) можно выразить уравнением

$$u = k_1 \left[(1 - \varphi_\tau)^2 - \frac{\varphi_\tau G}{K} \right], \qquad \text{(XIII.3)}$$

где φ_τ — количество функциональных групп мономеров, вступивших в реакцию; G — количество низкомолекулярного вещества, образовавшееся за время τ.

Для повышения скорости реакции применяют катализаторы (щелочи, кислоты) и нагревание. Зависимость константы скорости поликонденсации от температуры характеризуется уравнением Аррениуса (рис. 150). В процессе поликонденсации степень полимеризации n зависит от полноты протекания реакции x и количества функциональных групп N:

$$n = \frac{2}{2 - xN}. \qquad \text{(XIII.4)}$$

Полимеры, полученные реакцией поликонденсации, могут иметь линейную разветвленную и трехмерную структуру. К ним относятся фенолоформальдегидные смолы, полиамидные, полиэфирные, полиуретановые и другие смолы.

2. Производство целлюлозы

Целлюлоза относится к природным высокомолекулярным соединениям, представляя собой нерастворимый линейный полисахарид $[C_6H_{10}O_5]_n$, молекулярная масса которого колеблется от 50 000 до нескольких миллионов. Целлюлоза входит в состав древесины, хлопка, льна и других растительных материалов. В наибольшем количестве целлюлоза находится в волокнах хлопка (до 98%); содержание ее в древесине составляет в среднем около 50% от массы сухой древесины. В состав древесины кроме целлюлозы входят гемицеллюлозы (более низкомолекулярные полисахариды, пентозаны и гексозаны), лигнин, смолы, эфирные масла. Гемицеллюлозы и лигнин отличаются от целлюлозы меньшей химической стойкостью. Это отличие и используется при производстве древесной целлюлозы. Наиболее распространенные промышленные способы получения целлюлозы: сульфитный способ — обработка древесины раствором гидросульфита кальция при нагревании; сульфатный способ — обработка древесины при нагревании разбавленным раствором гидроксида натрия.

Производство целлюлозы включает следующие основные стадии: подготовка древесины (удаление коры, сучьев, измельчение); приготовление варочного раствора; варка древесины (обработка древесины реагентом); отделение целлюлозы от раствора и обработка ее.

Сульфитный способ производства древесной целлюлозы. Древесина малосмолистых пород — ели, пихты, бука — поступает на переработку в виде щепы длиной 15—20 мм и толщиной до 3 мм. Основные процессы переработки: приготовление варочной кислоты и варка древесины.

Варочную кислоту получают пропусканием очищенного сернистого газа через башни, заполненные известняком и орошаемые водой. По составу варочная кислота представляет собой водный раствор гидросульфита кальция с избытком растворенного SO_2:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$2H_2SO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(HSO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Варка древесины производится в стальных котлах, футерованных кислотоупорным материалом (рис. 151), куда поступают щепа, варочная кислота и пар для нагрева массы. Режим варки — температуру, концентрацию SO_2, время — подбирают так, чтобы максимальное количество примесей древесины (гемицеллюлозы, лигнина и др.) переходило в раствор при сохранении целлюлозы без

изменения. Обычно варку проводят при 135—145°С, давлении 0,5—0,7 МПа в течение 8—10 ч. По окончании варки всю массу из котла сливают в сцежу — резервуар с ложным дном, где целлюлозу отделяют от варочного раствора и промывают водой. Затем целлюлозу освобождают от механических примесей и получают так называемую сульфитную целлюлозу.

О качестве получаемой целлюлозы судят по количеству оставшегося лигнина: при содержании лигнина более 3% целлюлоза называется жесткой, менее 2% — мягкой.

Целлюлоза, используемая для химической переработки и для получения качественных сортов бумаги, подвергается дополнительно отбелке и облагораживанию. Отбелка проводится при помощи гипохлоритов натрия или кальция, хлора, диоксида хлора, пероксида водорода. Отбеленную целлюлозу затем облагораживают обработкой разбавленным раствором NaOH.

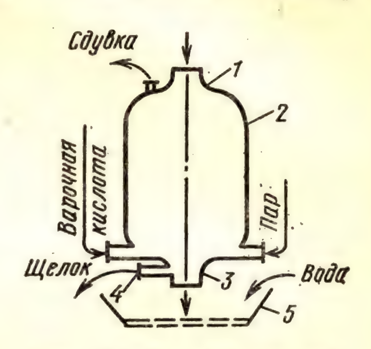


Рис. 151. Схема котла для варки целлюлозы:

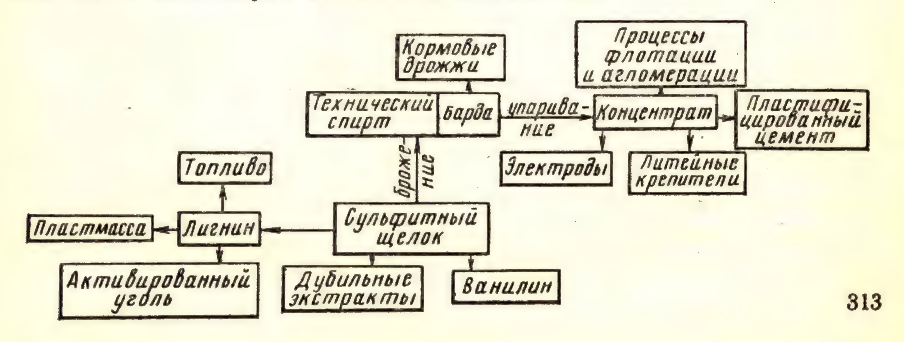
1 — горловина для загрузки щепы; 2 — корпус котла; 3 — выдувной трубопровод; 4 — штуцер для выпуска щелока; 5 — сцежа

Сульфатный способ производства целлюлозы. Древесная щепа обрабатывается в варочном котле щелоком при нагревании острым паром. Щелок содержит до 4,5% гидроксида натрия, а также сульфид натрия, образующий в водном растворе гидросульфид натрия и гидроксид натрия (белый щелок):

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$$

Щелочную варку ведут при 165—175°С, давлении 0,8—1,0 МПа в течение 4—6 ч. В результате варки древесина освобождается от гемицеллюлоз, лигнина, переходящих в раствор (черный щелок). Последующие операции отделения целлюлозы от раствора, содержащего примеси, те же, что при сульфитном способе.

Использование отходов производства представляет значительный интерес. Так, при производстве 1 т сульфитной целлюлозы получают 10—12 т щелока, содержащего ценные органические соединения. Ниже приведена схема предложенного способа применения сульфитного щелока в народном хозяйстве, однако сульфитный щелок используется пока еще недостаточно.



Переработка целлюлозы производится разнообразными методами. Целлюлоза, выделяемая из древесины, поступает на изготовление бумаги, на химическую переработку, в результате которой неплавкая и нерастворимая в обычных растворителях целлюлоза переходит в легко перерабатываемые соединения — простые и сложные эфиры.

Простые эфиры целлюлозы (метилцеллюлоза, этилцеллюлоза и пр.) получают действием алкилирующих веществ — галогенидных алкилов, спиртов — на алкалицеллюлозу. Применяют их для получения пластмасс и других материалов. Этилцеллюлозу используют, в частности, вместо свинцовой изоляции электрокабелей. Технически важные сложные эфиры целлюлозы (нитроцеллюлозу, ацетилцеллюлозу, ацетобутиратцеллюлозу) получают обработкой целлюлозы ацилирующими средствами: кислотами, ангидридами, галогенангидридами кислот. Их применяют в производстве химических волокон, пластмасс, взрывчатых веществ и др.

Различные способы химической модификации целлюлозы применяют для придания хлопчатобумажным изделиям специальных свойств — несминаемости, огнестойкости и др. Так, несминаемость достигается сшиванием молекул целлюлозы с помощью обработки целлюлозы формальдегидом; огнестойкость достигается сшиванием целлюлозы с помощью так называемых антипиренов (огнезащитных веществ) — органических соединений, содержащих фосфор, азот, бор.

3. Производство химических волокон

Химические волокна имеют большое значение в развитии народного хозяйства; из них вырабатывают товары бытового назначения (ткани, трикотаж, заменители кожи и пр.) и высококачественные технические материалы — корд, транспортерные ленты, спецткани (фильтрующие, ионообменные и др.).

Химические волокна в зависимости от исходного волокнообразующего полимера делятся на искусственные, получаемые химической переработкой природных полимеров (целлюлозы, белков), и синтетические, вырабатываемые из высокомолекулярных соединений, синтезируемых из мономеров.

Технология химических волокон складывается из приготовления прядильного раствора или расплава полимера, формования (прядения) волокна и его отделки. Прядильный раствор определенной концентрации (7—25%) и вязкости приготовляют растворением полимера в растворителе; прядильный расплав получают нагреванием до температуры плавления полимера, плавящегося без разложения (полиамиды и полиэфиры). Перевод полимера в растворенное или расплавленное состояние обеспечивает при последующем формовании ориентирование молекул вдоль оси образующихся волокон. Растворы и расплавы тщательно очищают фильтрованием от механических примесей и пузырьков воздуха и затем подают на формование.

Формование волокон производится продавливанием

прядильной массы (раствора или расплава) через фильеру-нитеобразователь (рис. 152), представляющий собой металлический колпачок, в донышке которого имеется множество мельчайших отверстий (до 25 000 диаметром 0,04—0,25 мм). Каждая струйка, выходящая из отверстия фильеры, затвердевает с образованием элементарного волокна.

Различают три способа формования (прядения): мокрое прядение из раствора; сухое прядение из раствора и из расплава. В процессе

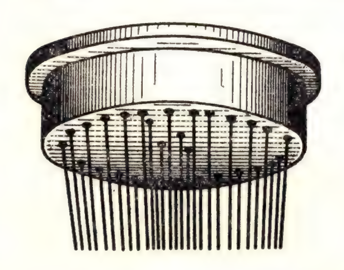


Рис. 152. Фильера с элементарным волокном

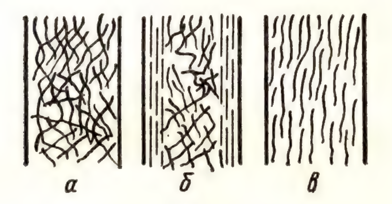


Рис. 153. Ориентация линейных макромолекул при формовании волокна:

а — беспорядочное расположение молекул; *б* — частично ориентированное; *в* — ориентированное

мокрого прядения отвердение струек происходит в осадительной ванне (раствор электролитов) вследствие коагуляции полимера. Мокрое прядение применяют, например, при формовании вискозного волокна.

Сухое прядение из раствора характеризуется отвердением струек в токе теплого воздуха вследствие удаления растворителя из прядильного раствора. Таким способом прядения получают ацетатное волокно, а также некоторые синтетические волокна. Сухое прядение из расплава производится в токе холодного воздуха или инертного газа; при охлаждении происходит отвердение струек полимера. Дальнейший процесс формования независимо от способа отвердения струек осуществляют вытягиванием элементарных волокон при помощи наматывающих приспособлений (бобина, ролик, центрифуга). При формовании и вытягивании происходит ориентация линейных цепей макромолекул вдоль оси волокна, что и обусловливает прочностные свойства волокна (рис. 153). Сформованные пучки элементарных волокон скручиваются в непрерывную нить или режутся на короткие отрезки (30—150 мм), образуя штапельное волокно, из которого затем прядут нити так же, как из хлопка.

Отделка волокна включает удаление примесей тщательной промывкой, отбелку, окрашивание, сушку и некоторую текстильную подготовку (замасливание, кручение, перематывание).

Производство вискозного волокна. Вискозное волокно, представляющее собой регенерированную целлюлозу — наиболее дешевое

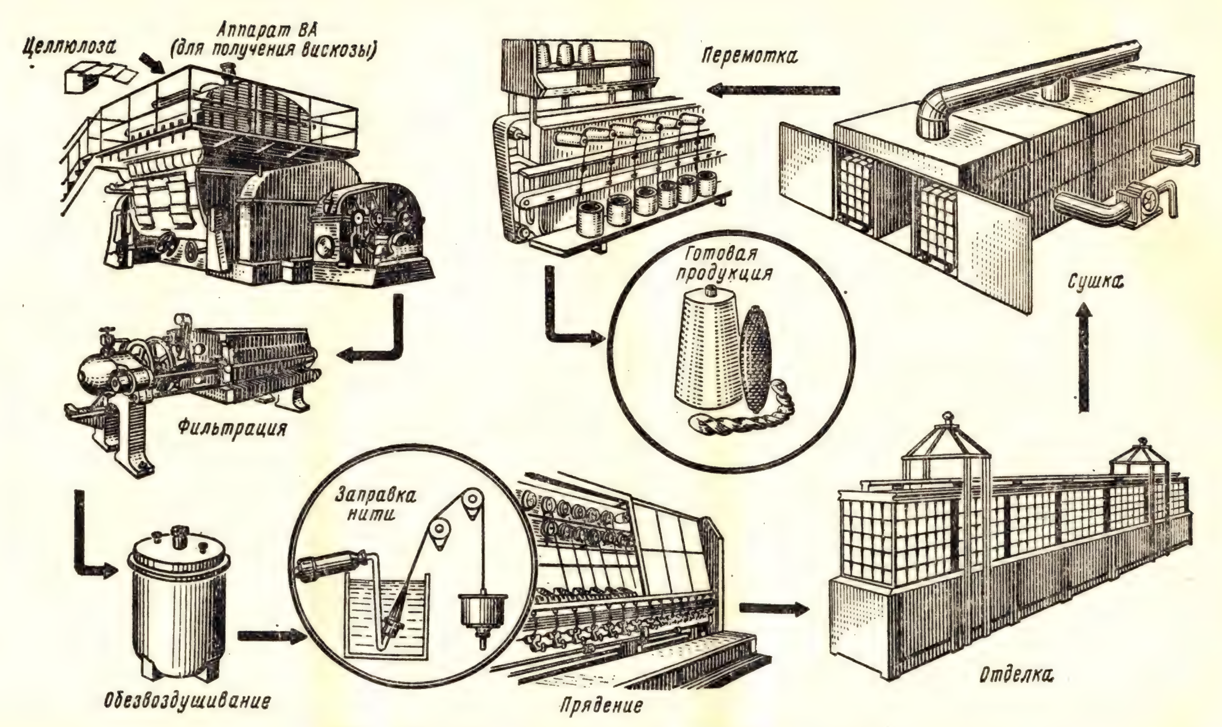


Рис. 154. Схема производства вискозного волокна

искусственное волокно, и получают его в промышленности в больших количествах, причем сырьем служит древесная сульфитная целлюлоза, поступающая в виде листов размером 600—800 мм. Схема производства вискозного волокна представлена на рис. 154. Исходная целлюлоза подвергается мерсеризации — обработке 18—20%-ным раствором гидроксида натрия.

В результате образуется новое химическое соединение — щелочная целлюлоза (алкалицеллюлоза) по уравнению

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + n\,NaOH \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2 \cdot ONa]_n + H_2O$$

Набухшие листы щелочной целлюлозы отжимают от избытка гидроксида натрия (щелочь регенерируется и возвращается в производственный цикл) и измельчают. Затем измельченная, рыхлая масса выдерживается при 60°С в течение 3 ч (процесс предсозревания). При этом целлюлоза окисляется кислородом воздуха, что сопровождается понижением степени полимеризации (с 800—1000 до 500). Такая деполимеризация целлюлозы обусловливает возможность регулирования вязкости получаемого в дальнейшем прядильного раствора. После предсозревания щелочную целлюлозу обрабатывают в смесителе сероуглеродом при 25—30°С в течение 2—3 ч, в результате чего образуется оранжево-желтый ксантогенат целлюлозы (процесс ксантогенирования):

$$[C_6H_7O_2(OH)_2\,ONa]_n + nCS_2 \rightarrow \left[C_6H_7O_2(OH)_2OC\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow SNa\end{matrix}\right]_n$$

Ксантогенат целлюлозы в отличие от исходной и щелочной целлюлозы хорошо растворим в 4—7%-ном растворе гидроксида натрия; получаемый вязкий щелочной раствор ксантогената целлюлозы называют вискозой. На современных заводах вискозного волокна все процессы получения прядильного раствора — мерсеризация, предсозревание, ксантогенирование и растворение ксантогената целлюлозы — проводят в одном аппарате ВА (вискозный аппарат) (рис. 154). Полученный прядильный раствор перед формованием выдерживают в течение 16—20 ч при 14—17°С — процесс созревания. В результате процессов, протекающих во время созревания, в частности неполного омыления ксантогената, повышается способность вискозы к коагуляции при мокром способе формования волокна. Для очистки и удаления пузырьков воздуха прядильный раствор в период созревания фильтруют на рамных фильтр-прессах и отстаивают в баках под вакуумом. Подготовленный прядильный раствор, содержащий 6—9% целлюлозы, 6—7% гидроксида натрия, 2,2—2,3% серы и 82—83% воды, поступает на прядильную машину (процесс формования волокна). На рис. 155, *а* и 155, *б* представлены схемы прядения бобинным и центрифугальным способами (см. также рис. 154). Прядильный раствор из трубопровода *1* при помощи зубчатого прядильного насоса *2* продавливают через фильтр *3* и по стеклянной трубке — червяку *4* подводят к фильере *6*. Фильера погружена в осадительную ванну *5*. Струйки вискозы вытекают из нее в водный раствор коагу-

лирующих реагентов (серная кислота, сульфаты натрия и цинка).

В осадительной ванне под действием электролитов происходит разложение ксантогената целлюлозы с образованием волокон из регенерированной целлюлозы:

$$\left[C_6H_7O_2(OH)_2OC\begin{matrix}\nearrow S\\ \searrow SNa\end{matrix}\right]_n + n\,H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{регенерированная целлюлоза}}{[C_6H_{10}O_5]_n} + nCS_2 + n\,NaHSO_4$$

Вискозные волокна далее подвергают вытягиванию и укладке при помощи центрифуг или бобин. При центрифугальном прядении из осадительной ванны волокна подхватываются прядильным диском *8* и через направляющую непрерывно опускающуюся и поднимающуюся воронку *9* поступают в центрифугу *10* (скорость вращения 6000—10 000 об/мин). На центрифуге волокна закручиваются и укладываются на ее стенке, образуя «кулич». На бобинной прядильной машине некрученые волокна наматывают на вращающуюся бобину *7*, а крутку производят после отделки.

Отделка волокна производится на бобинах и в куличе и включает операции: промывку умягченной водой для удаления электролитов, обработку раствором сульфита натрия для удаления серы (десульфурация), отбелку, замасливание, сушку, перематывание, сортировку и упаковку.

На основе вискозы промышленность выпускает широкий ассортимент материалов: шелковые и штапельные ткани, кордные ткани, пленочный целлофан, искусственный каракуль.

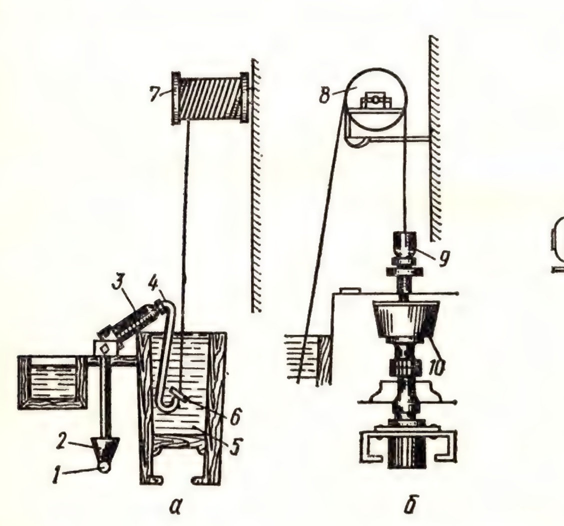


Рис. 155. Схема прядения

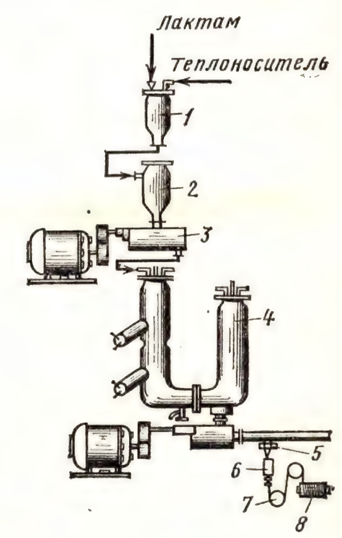


Рис. 156. Схема установки для производства капрона

Синтетические волокна получают из синтетических полимеров — гетероцепных (полиамидов, полиэфиров, полиуретанов и др.) и карбоцепных (полиакрилонитрила, политетрафторэтилена, полипропилена и др.). Волокно капрон получают из полиамидной смолы (поликапроамид) путем формования из расплава; исходную смолу получают термической полимеризацией циклического мономера капролактама (лактам ε-аминокапроновой кислоты). Процесс идет в присутствии воды, инициирующей раскрытие цикла и полимеризацию с образованием линейной макромолекулы полимера:

$$\left[\begin{array}{c} \text{C=O} \\ H_2C \quad NH \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C\ CH_2 \end{array}\right]_n \xrightarrow[250-260^\circ C]{H_2O} HO[-CO(CH_2)_5NH]_{n-1}-CO(CH_2)_5NH_2$$

поликапроамид (капрон)

Полимеризация, вероятно, протекает по ступенчатому механизму; молекулярную массу полимера (рост цепи) регулируют добавкой уксусной кислоты. На рис. 156 показана схема производства капрона.

Капролактам в смеси с 5—10% воды и уксусной кислоты расплавляют в атмосфере чистого азота (аппараты *1*, *2*) и при помощи дозирующего насоса *3* подают в реакционный U-образный аппарат *4*, снабженный тарелками для удаления воды и обогреваемый органическим теплоносителем (250°C). Полученный вязкий расплав полимера подают в фильтры *5*, из которых струйки расплава, вытекая в шахту *6*, охлаждаемую воздухом, и затвердевая, при помощи приемных валиков *7* поступают на бобину *8*. Затем волокно проходит операции вытяжки и крутки, промывается, сушится и подвергается перемотке с одновременным замасливанием.

Капрон и другие полиамидные волокна обладают высокой прочностью на разрыв, превосходной устойчивостью к истиранию, эластичностью, устойчивостью к действию микроорганизмов.

Капрон используют для изготовления высококачественного корда, парашютов, приводных ремней и других технических изделий, а также предметов бытового назначения.

Полиакрилонитрильное волокно (нитрон) получают радикальной полимеризацией акрилонитрила (мономер) в водной суспензии в присутствии пероксидных соединений:

$$n\,CH_2{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

Раствор полимера в диметилформамиде подвергают формованию мокрым или сухим способом. Волокно, полученное из полиакрилонитрила, плохо окрашивается и недостаточно эластично; эти недостатки успешно устраняются получением волокна из сополимеров. Акрилонитрильные волокна по виду очень похожи на шерсть и применяются для производства трикотажных изделий, ковров, мехов и др.

4. Пластические массы

Пластическими массами называют материалы, содержащие в качестве основного компонента высокомолекулярные смолы, способные при повышенных температурах и давлении переходить в пластическое состояние, формоваться под действием внешних сил и сохранять форму при эксплуатации. Многие пластмассы представляют собой композиционные материалы, в состав которых кроме связующей смолы (или смол) входят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, смазывающие вещества, пигменты и красители, отверждающие добавки. Каждый из этих компонентов придает пластмассе определенные свойства.

Связующая смола, обладающая в процессе переработки текучестью и вязкостью, обусловливает сцепление компонентов в способную формоваться массу, переходящую через короткий промежуток времени в твердое состояние. Применяемые смолы различают по ряду признаков. По происхождению их делят на природные и синтетические. Последние составляют свыше 90% всех смол, применяемых в производстве пластмасс. По способу получения различают полимеризационные и поликонденсационные смолы. По свойствам и зависящим от них способам переработки в изделия смолы делят на термопластичные и термореактивные. Содержание смолы в композиции обычно составляет 40—50%. Многие полимеризационные пластмассы состоят почти целиком из смолы и не содержат наполнителей.

Наполнители являются важным компонентом смеси; они придают пластмассе ценные эксплуатационные свойства — прочность, термостойкость и пр., а также снижают стоимость пластмассовых изделий. В качестве наполнителей обычно применяют дешевые, доступные органические и неорганические материалы в виде порошков, волокон, слоистых материалов: древесную муку, сажу, целлюлозу, текстильные очесы, стекловолокно, бумагу, асбест, графит, слюду. Волокнообразные наполнители (хлопковый линтр, стеклянное волокно) обеспечивают высокие прочностные свойства; графит повышает антифрикционные свойства; асбест и слюда обусловливают повышенную термостойкость. Наполнители составляют до 60 мас. доли в % пластмассы.

Пластификаторы — вещества, совмещающиеся со смолой (совместимость — это способность смолы растворяться в пластификаторе), снижающие температуру перехода смолы в текучее пластическое состояние и тем самым облегчающие переработку в изделия. Пластификаторы также влияют на механические свойства материалов и повышают долговечность изделий из пластмасс. Увеличение количества пластификатора понижает прочность полимера на растяжение и сжатие, но при этом резко повышается прочность на удар и способность к растяжению. В качестве пластификаторов применяют высококипящие жидкие, реже твердые вещества, такие, как фталаты, алкил- и арилфосфаты и др.

Смазывающие вещества вводят в композицию для

облегчения выталкивания готовых изделий из пресс-формы (предупреждения прилипания), к таким относят соли стеариновой кислоты, воски.

Отверждающие вещества способствуют переходу смолы в неплавкое и нерастворимое (отвержденное) состояние. Сущность отверждения заключается в сшивке линейных цепей макромолекулы в трехмерную форму с поперечными связями. В качестве отвердителей применяют полиамины и другие вещества в зависимости от природы исходной смолы.

Пластические массы представляют собой материалы с комплексом ценных свойств, позволяющих решать и сложные задачи современной техники, и обеспечение обилия товаров бытового назначения. Пластмассы сочетают в себе низкую плотность (900—1900 кг/м^3, а у пенопластов до 10 кг/м^3) с высокой механической прочностью; они также прекрасные диэлектрики, устойчивы к действию агрессивных сред, имеют низкую тепло- и звукопроводность. Имеются пластмассы, обладающие малым коэффициентом трения (антифрикционные материалы), и пластмассы с высокими фрикционными свойствами. Существенное достоинство пластмасс — это простота переработки их в изделия с высоким коэффициентом использования материала — до 0,90—0,95 (для металлов 0,5—0,6). Однако пластмассы имеют некоторые специфические недостатки, ограничивающие области их применения. Наиболее существенный недостаток — низкая термостойкость. У большинства пластмасс рабочая температура 60—150°С, выше которой они деформируются, теряют прочностные свойства (увеличивается процент удлинения, рис. 157). Потеря прочности связана также с их склонностью к старению под действием света, окислителей, агрессивных сред.

К важнейшим полимеризационным пластмассам относятся полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, фторопласты и др.

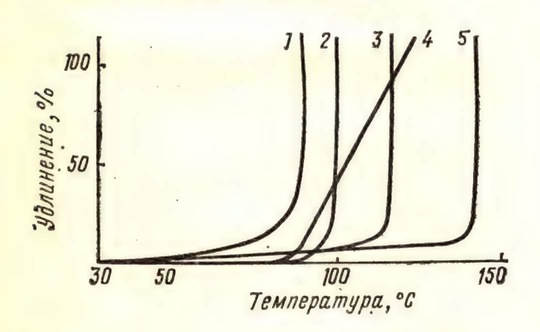


Рис. 157. Зависимость удлинения различных высокомолекулярных соединений от температуры:

1 — полиэтилен высокого давления; 2 — полиметилметакрилат; 3 — полиэтилен низкого давления; 4 — поливинилхлорид; 5 — полипропилен

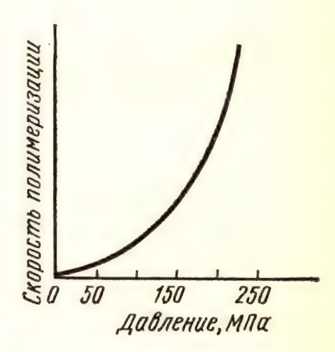


Рис. 158. Зависимость скорости полимеризации от давления

П о л и э т и л е н получают цепной полимеризацией этилена:

$$nCH_2{=}CH_2 \rightarrow [-CH_2-CH_2-]_n$$

Различают полиэтилен низкой и высокой плотности, получаемый соответственно при высоком и низком давлениях. При высоком давлении полимеризация этилена протекает по радикальному механизму, инициируемому кислородом или другими инициаторами (пероксидными), а при низком давлении — по ионному механизму с участием катализаторов. Для получения полиэтилена низкой плотности осуществляют полимеризацию в массе при давлении 150 МПа, температуре 180—200°С, в присутствии небольших количеств инициатора — кислорода (0,002 мас. доли в %). Скорость полимеризации и выход полиэтилена зависят от степени чистоты мономера (не ниже 99,9%), количества инициатора, температуры и давления. На рис. 158 показано влияние давления на скорость полимеризации.

Схема производства полиэтилена при высоком давлении непрерывным методом представлена на рис. 159. Этилен (смесь свежего и оборотного) проходит тканевый фильтр *1* для очистки от механических примесей, смешивается с кислородом, поступает в четырехступенчатый компрессор *2*, где сжимается до 35 МПа и охлаждается в водяном холодильнике *3*. Сжатый этилен проходит систему очистителей — смазкоотделитель *4*, буферную емкость *5* и фильтр *6* — и подается в одноступенчатый компрессор *7*, где сжимается до 150—170 МПа, вновь очищается в смазкоотделителе *8* и фильтре *9*. Очищенный сжатый этилен поступает в трубчатый реактор *10*, конструкция которого позволяет поддерживать оптимальный режим процесса. Полученный в реакторе полимер и непрореагировавший этилен поступают в газоотделитель *11*, затем в шнековый приемник *12*, где давление снижают до 0,5 МПа. Полиэтилен из шнекового приемника выдавливается в виде жгута, охлаждается и гранулируется в ванне. Непрореагировавший этилен очищают и возвращают в процесс.

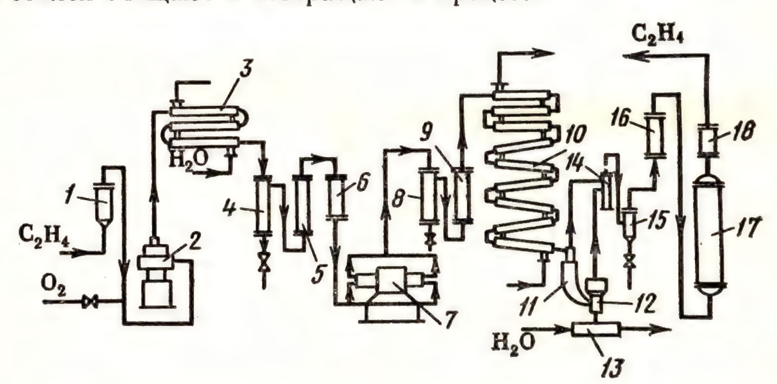


Рис. 159. Схема установки для получения полиэтилена непрерывным методом при высоком давлении:

1, 6, 9, 16, 18 — фильтры; *2* — компрессор; *3* — водяной холодильник; *4, 8* — смазкоотделители; *5* — буферная емкость; *7* — компрессор на 150—170 МПа; *10* — реактор; *11* — газоотделитель; *12* — шнековый приемник; *13* — ванна для полиэтилена; *14* — фильтр-ловушка; *15* — циклон; *17* — скруббер

Полимеризацию этилена при низком давлении проводят с участием катализатора — суспензии триэтилалюминия и четыреххлористого титана в низкокипящем бензине. Этилен и свежеприготовленный катализатор поступают в реактор, где под давлением 0,3—0,4 МПа, при 80°С происходит полимеризация. Получаемый в виде суспензии в бензине полиэтилен отделяют на герметичной центрифуге, многократно промывают метиловым, *н*-пропиловым спиртами для разложения катализатора и полной отмывки его следов и окончательно отжимают на центрифуге. Порошкообразный полиэтилен сушат (содержание остаточной влаги 0,15%) и гранулируют. Указанным способом получают полиэтилен высокой плотности (0,94—0,96 г/см³) с молекулярной массой 17 000—35 000, отличающийся от полиэтилена низкой плотности структурой макромолекул, обусловливающей кристалличность полимера, а следовательно, и его свойства (табл. 13).

Таблица 13

Основные свойства полиэтилена

Полиэтилен	Плотность, кг/м³	Степень кристалличности, %	Молекулярная масса, $M_r \cdot 10^{-3}$	Температура размягчения, °С	Прочность на разрыв, кг/см²
Низкой плотности	920—930	40—65	17—35	105—120	120—160
Высокой плотности	940—960	80—90	35—70	126—135	220—400

Полиэтилен имеет ряд ценных технических свойств, обеспечивающих разнообразное применение его в промышленности. Высокая влагостойкость, химическая стойкость, высокая прочность на разрыв, устойчивость к действию микроорганизмов — все это в сочетании с эластичностью, сохраняющейся при понижении температуры до —60°С, позволяет применять полиэтилен для изготовления труб, блоков, емкостей, в качестве упаковочного материала, защитных покрытий, для электроизоляции кабелей. Полиэтиленовые трубы используют для транспортировки различных жидких и газообразных веществ: воды, молока, кислот, щелочей и др.

Полиэтилен — термопластичный материал и перерабатывается в изделия главным образом методами экструзии и литья под давлением.

Полистирол — очень распространенный термопластичный полимер. В промышленности его получают полимеризацией стирола в массе, в эмульсиях и суспензиях по реакции

$$n\,CH_2{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

На рис. 160 представлена схема непрерывной полимеризации стирола в массе. Процесс полимеризации стирола начинается в алюминие-

вом реакторе *3* (форполимеризатор), где при помощи змеевика поддерживают температуру 75—85°С и обеспечивают перемешивание лопастными мешалками; для предотвращения окисления стирола в реактор подают азот. Из реактора частично полимеризованная масса (содержание полимера 18—20%) стекает в полимеризационную колонну *4* из хромоникелевой стали. Секционное устройство полимеризатора позволяет регулировать температурный режим, постепенно повышая температуру до 235°С. Для обогрева используется высококипящий органический теплоноситель. Расплавленный полистирол выдавливают при помощи червячного пресса в ванну *6*; получаемые при этом твердые прутки или ленты режут в измельчителе *7*.

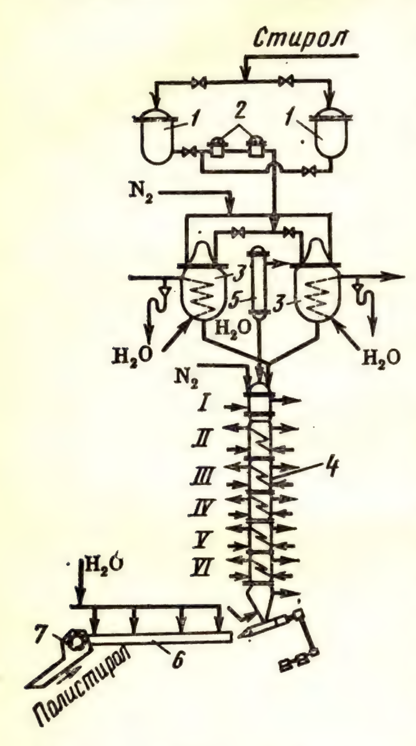


Рис. 160. Схема установки для непрерывной полимеризации стирола в массе:

1 — мерники стирола; *2* — фильтры; *3* — реакторы предварительной полимеризации; *4* — полимеризационная колонна; *5* — обратный холодильник; *6* — ванна; *7* — измельчитель; *I—VI* — секции (царги) колонны

Полистирол обладает прозрачностью, низкой плотностью (1,05 г/см³), очень малым влагопоглощением (0,04%), хорошей химической стойкостью и высокими диэлектрическими и оптическими свойствами; он хорошо окрашивается. В изделия полистирол перерабатывают главным образом литьем под давлением и экструзией. Применяют его для изготовления деталей и изделий электроизоляционного назначения, оптической аппаратуры, предметов бытового потребления, фотооборудования, в строительной технике. На основе полистирола получают синтетические ионообменные смолы. Полистирол используют также для получения пенопластов.

П о л и в и н и л х л о р и д получают главным образом полимеризацией винилхлорида в эмульсии или суспензии в водной среде в присутствии небольших количеств эмульгаторов и инициаторов:

$$n\,\mathrm{CH_2{=}CH} \rightarrow \left[\mathrm{-CH_2-CH-}\right]_n$$
$$\qquad\;\;\mathrm{|}\qquad\qquad\qquad\quad\mathrm{|}$$
$$\qquad\;\mathrm{Cl}\qquad\qquad\qquad\;\mathrm{Cl}$$

На рис. 161 представлена схема производства поливинилхлорида непрерывным эмульсионным способом.

В никелированный автоклав *1* с рубашкой и мешалкой из смесителя *5* подают воду, растворы эмульгатора и инициатора, а затем при

разрежении вводят винилхлорид. В начале процесса поддерживают температуру около 45°C пропусканием через рубашку теплой воды, затем теплоту экзотермической реакции отводят циркулирующим в рубашке и мешалке рассолом с температурой —20°C; давление в автоклаве около 0,5 МПа; продолжительность процесса 40—60 ч.

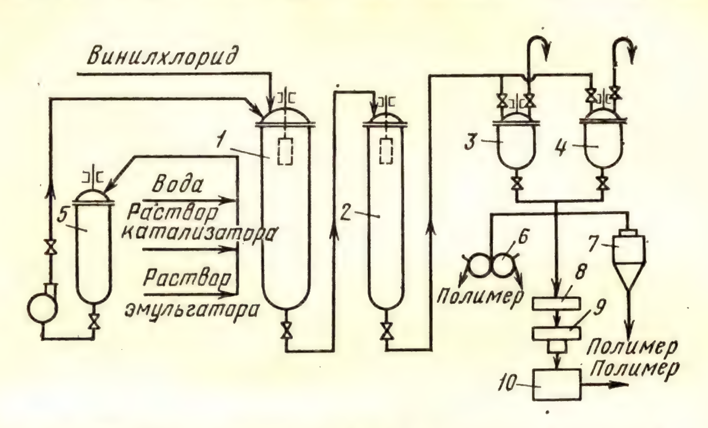


Рис. 161. Схема установки для производства поливинилхлорида непрерывным эмульсионным способом:

1, 2 — автоклав; *3, 4* — приемник; *5* — смеситель; *6* — вращающийся барабан; *7* — распылительная сушилка; *8* — коагулятор; *9* — центрифуга; *10* — вакуум-сушилка

Эмульсию полимера из автоклава *1* перемещают в автоклав *2* и непрерывно собирают в приемниках *3*, *4*, куда добавляют при перемешивании стабилизатор (сода). Выделение поливинилхлорида из эмульсии может быть осуществлено распылением на вращающихся барабанах *6*, в распылительной сушилке *7* или в коагуляторе *8*. Коагуляцию осуществляют добавкой в эмульсию коагулянтов ($Al_2(SO_4)_3$ и др.) с последующей промывкой полимера водой, отжимом на центрифуге *9* и сушкой в вакуум-сушилке *10*. Полученная твердая поливинилхлоридная смола измельчается.

Поливинилхлорид представляет собой порошкообразный термопластичный материал аморфной структуры плотностью 1,4 г/см³. На основе поливинилхлорида получают винипласт (непластифицированный поливинилхлорид) и пластикат (пластифицированный поливинилхлорид). Для получения винипласта поливинилхлорид последовательным вальцеванием при 70°C и каландрованием преобразуют в пленку, из которой горячим прессованием получают винипластовые листы различной толщины. Винипласт перерабатывают механическими способами, горячим формованием, он легко сваривается и склеивается. Винипласт — коррозионноустойчивый материал; его применяют для футеровки аппаратов, работающих в агрессивных средах.

Пластикат получают смешением поливинилхлорида с пластификатором (35—50%), наполнителем (20%) и другими компонентами и

обработкой смеси на вальцах. Пластикат, как и винипласт, обладает коррозионной стойкостью, имеет высокие диэлектрические свойства, но отличается от винипласта большей эластичностью. Пластикат используют для нанесения защитных и электроизоляционных покрытий, из него изготовляют искусственную кожу, линолеум, непромокаемую тару, плащи.

Фторопласты относятся к ценным фторсодержащим полимерам. Фторопласт-4 (политетрафторэтилен) и фторопласт-3 (политрифторхлорэтилен) получают водноэмульсионной полимеризацией соответствующих мономеров по уравнениям реакции:

$$n\,CF_2{=}CF_2 \rightarrow [-CF_2-CF_2-]_n$$

$$n\,CF_2{=}CFCl \rightarrow [-CF_2-CFCl-]_n$$

Фторопласты обладают исключительной устойчивостью к действию сильно коррозийных сред: кислот, щелочей, окислителей; они имеют низкий коэффициент трения, превосходные диэлектрические свойства. Фторопластовые изделия (подшипники, вкладыши, электроизоляторы, детали контрольно-измерительных приборов) длительное время работают в условиях агрессивных сред и в широком интервале температур от —190 до +260°С.

Поликонденсационные пластмассы. Важную для промышленности группу полимеров составляют поликонденсационные смолы, к которым относят фенолоальдегидные, полиамидные, полиэфирные, эпоксидные и другие смолы.

Фенолоальдегидные смолы, являющиеся основой фенопластов, получают поликонденсацией фенолов (фенол, крезолы, резорцин) и альдегидов (формальдегид, фурфурол) в присутствии катализаторов. Кроме основного вещества — смолы — в процессе реакции выделяется также вода. Строение, а следовательно, и свойства полимера обусловлены главным образом молярным соотношением исходных реагентов и характером применяемого катализатора. Так, из одного и того же сырья — фенола и формальдегида — получают разные смолы: новолачную и резольную.

Новолачная смола, образующаяся при взаимодействии избытка фенола с формальдегидом (молярное соотношение 7 : 6) в присутствии кислого катализатора (HCl), имеет линейную структуру макромолекулы, является термопластичным материалом с обратимой плавкостью и растворимостью. Получение новолачной смолы протекает по уравнению реакции

$$(n+1)\,C_6H_5OH + n\,CH_2O \rightarrow \left[-C_6H_3(OH)-CH_2-\right]_n-C_6H_4(OH) + n\,H_2O$$

Резольная смола (резол) — термореактивный материал; получают ее при взаимодействии фенола с избытком формальдегида (6 : 7) в присутствии щелочного катализатора. В этих условиях

образуется сначала полимер линейной структуры, который при дальнейшем нагревании вследствие наличия активных групп и подвижного водорода переходит в полимер трехмерной структуры, называемый резитом:

Р е з и т — неплавкий и нерастворимый материал.

Технология фенолоальдегидных смол однотипна и состоит из следующих основных операций: подготовки сырья; дозировки и загрузки в реактор; варки смолы; сушки и слива смолы; охлаждения; переработки. Варку смолы ведут в реакторе (рис. 162) из нержавеющей стали или никеля; он представляет собой цилиндрический котел *2* со сферической крышкой *1* и шаровым днищем *3*. Внутри котла находится якорная мешалка *4* с электродвигателем *5*. Нижняя половина котла снабжена рубашкой с двумя штуцерами для подачи пара и слива воды. На крышке реактора расположен ряд штуцеров для подачи сырья, вывода паров, для термометра. В нижней части реактора имеется приспособление для отвода смолы. Дозированная смесь фенола и формальдегида вместе с катализатором поступает в реактор, где происходит процесс поликонденсации. Реакционную массу вначале подогревают глухим паром до 70—75°С, а когда процесс при-

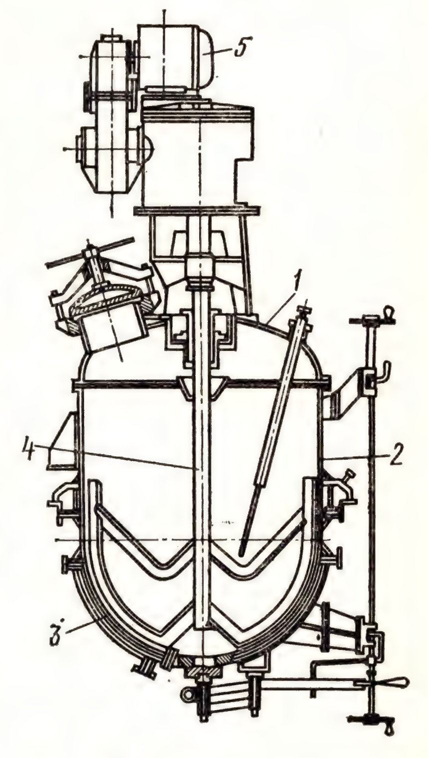


Рис. 162. Схема реактора для получения поликонденсационных смол

обретает экзотермический характер, ее охлаждают водой для предотвращения выброса. Разделение смолы и воды осуществляют или осторожной отгонкой воды в вакууме, или отстаиванием в отстойнике.

Фенолоальдегидные смолы выпускают в виде сухих смол, эмульсий и лаков; применяют их для производства пресс-порошков, слоистых пластиков, клеев, ионообменных материалов, в качестве защитных покрытий.

Пресс-порошки представляют собой композиционную смесь, перерабатываемую в изделия методом горячего прессования. Основными компонентами смеси служат смола, обусловливающая текучесть материала, и наполнители. Производство пресс-порошков складывается из нескольких стадий: смешение дробленой смолы с наполнителями (например, с древесной мукой) в смесителе, внесение специальных добавок с последующим горячим вальцеванием смеси. В вальцах смесь превращается в однородную массу и затем поступает на дробление и тонкий помол в шаровые мельницы. Полученный однородный пресс-порошок перерабатывают в изделия непосредственно или с предварительным таблетированием. Основным методом переработки пресс-порошков является горячее прессование.

Слоистые пластики представляют собой материалы, спрессованные из нескольких слоев волокнистых наполнителей, пропитанных или проклеенных термореактивной смолой. Смола в процессе прессования при повышенной температуре отверждается, переходя в неплавкое и нерастворимое состояние и образуя монолитный материал с наполнителем. Слоистые материалы различают по природе применяемого наполнителя: текстолиты (наполнитель — ткани); стеклопластики (наполнитель — стеклянное волокно или ткань); бумолит (наполнитель — бумага); древеснослоистые пластики — ДСП (наполнитель — древесный шпон, крошка). Производство различных слоистых материалов однотипно; оно включает подготовку наполнителя и смолы; пропитку наполнителя раствором смолы (лаком), или ее водной эмульсией; сушку; нарезку листов; прессование листов. Слоистые пластики поддаются всем видам механической обработки, являясь ценным конструкционным материалом; их широко применяют в машиностроении, в электротехнике, в строительстве и т. п.

Клеи, получаемые на основе фенолоформальдегидных и других смол, имеют универсальное применение, обладая способностью прочно соединять между собой поверхности как однородных, так и разнородных материалов (металлических и неметаллических). Промежуточный соединительный слой они образуют в результате химических превращений, характерных для термореактивных смол при нагревании, — перехода линейной структуры макромолекулы в неплавкую, нерастворимую сетчатую (трехмерную) структуру.

Клеевое соединение материалов обладает высокой прочностью, влаго- и термостойкостью, устойчивостью к воздействию микроорганизмов. Отличительная особенность использования клеев в технике — простота их приготовления и применения. Наиболее распространены в промышленности жидкие клеи, обеспечивающие тесный контакт склеиваемых поверхностей. Их изготовляют растворением основного

компонента клея — связующей смолы — в легко испаряющемся растворителе. Испарение растворителя вызывает затвердение смолы и склеивание поверхностей. Жидкие клеи применяют также в виде эмульсий и суспензий смол.

Клеи применяют в производстве фанеры, слоистых пластиков, в ремонтной технике. В авиационной, электро- и радиотехнической промышленности, в ракетостроении все большее распространение находят так называемые конструкционные клеи, которые обеспечивают при склеивании металлов прочный клеевой шов, выдерживающий значительные напряжения. К универсальным конструкционным клеям относятся фенолоформальдегидные клеи БФ-2, БФ-4, ВГК-18, эпоксидные клеи.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A,B,D — общее обозначение вещества (A + B ⇄ D), коэффициент, активность, химический эквивалент, содержание золы

a — коэффициент в уравнении, коэффициент температуропроводности

b — коэффициент в уравнении

C — концентрация вещества

ΔC — разность концентраций, движущая сила процесса

c — теплоемкость

d — коэффициент, диаметр

E — энергия активации, электрохимический эквивалент

e — основание натуральных логарифмов, электрон

F — поверхность соприкосновения реагирующих фаз

ΔF — изменение свободной энергии (изохорно-изотермического потенциала)

G — общее количество вещества

ΔG — изменение свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала)

g — удельное количество вещества; ускорение свободного падения

H — высота

ΔH — изменение энтальпии (тепловой эффект химической реакции)

h — постоянная Планка; селективность

I — сила тока, интенсивность

K — константа равновесия

k — константа скорости реакции, коэффициент массопередачи

L — общее обозначение вещества, количество жидкости

l — коэффициент, длина

m — коэффициент, молярная доля газа

N — число молекул, число аппаратов

n — коэффициент, число оборотов мешалки, координата реакции, порядок реакции

P — общее давление

p — парциальное давление

Q — общее количество теплоты

q — тепловой эффект реакции

R — универсальная газовая постоянная, радикал

r — радиус

S — энтропия, площадь

T — абсолютная температура, К

t — температура, °C

u — скорость реакции

V — объемная скорость

v — объем, напряжение

x — степень превращения, выход продукта

W — влажность, энергия

w — линейная скорость потока

α — коэффициент избытка, коэффициент теплоотдачи

β — коэффициент, температурный коэффициент реакции, диффузии

Δ — обозначение разности или движущей силы

δ — толщина

λ — коэффициент теплопроводности

μ — вязкость, коэффициент использования энергии

П — производительность

ν — волновое число, кинематический коэффициент вязкости

η — КПД, степень извлечения, выход по току

ρ — плотность

τ — время

σ — коэффициент поверхностного натяжения

Σ — сумма

ψ — коэффициент Генри

φ — функция, потенциал

ЛИТЕРАТУРА

Общая

Материалы XXVI съезда КПСС. — М.: Политиздат, 1981.

Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии, 9-е изд. — М.—Л.: Химия, 1973.

Кафаров В. В. Основы массопередачи. 3-е изд. — М.: Высшая школа, 1979.

Киреев В. А. Краткий курс физической химии. 5-е изд. — М.: Химия, 1978.

Левеншпиль О. Инженерное оформление химико-технологических процессов. — М. — Л.: Химия, 1969.

Мухленов И. П., Авербух А. Я., Тумаркина Е. С. и др. Общая химическая технология. Ч. I. Теоретические основы химической технологии. 3-е изд. —М.: Высшая школа, 1977.

Мухленов И. П., Кузнецов Д. А., Авербух А. Я. и др. Общая химическая технология. Ч. II. Важнейшие химические производства. 3-е изд.— М.: Высшая школа, 1977.

Практикум по общей химической технологии / Под ред. И. П. Мухленова. 3-е изд. — М.: Высшая школа, 1979.

Туболкин А. Ф., Тумаркина Е. С., Румянцева Е. С. и др. Расчеты химико-технологических процессов. — Л.: Химия, 1982.

К главам I — II

Айба Ш., Хемфри А., Миллис Н. Биохимическая технология и аппаратура: Пер. с англ. / Под ред. Г. К. Скрябина. — М.: Пищевая промышленность, 1975.

Барбье М. Введение в химическую экологию. — М.: Мир, 1978.

Бахарко Б. А., Колосов А. Ф., Москвин Б. Ф. Экономика химической промышленности. — М.: Высшая школа, 1975.

Громогласов А. Я., Копылов А. С., Субботина Н. П. и др. Водоподготовка. Процессы и аппараты — М.: Атомиздат, 1977.

Кушелев В. П. Основы техники безопасности на предприятиях химической промышленности. 3-е изд. — М.: Химия, 1977.

Лукьянов Н. М. Краткая история химической промышленности СССР. — М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1959.

К главам III — VI

Безденежных А. А. Математические модели химических реакторов. — Киев: Техника, 1970.

Брайнес Я. М. Введение в теорию и расчеты химических и нефтехимических реакторов. 2-е изд. — М.: Химия, 1976.

Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. — М. — Л.: Химия, 1972.

Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической промышленности. 3-е изд. — М.: Химия, 1976.

Кунии Д., Левеншпиль О. Промышленное псевдоожижение: Пер. с анг. / Под ред. М. Г. Слинько и Г. С. Яблонского. — М.: Химия, 1976.

Мухленов И. П., Анохин В. Н., Проскуряков В. А. и др. Катализ в кипящем слое. 2-е изд. — Л.: Химия, 1978.

Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И. и др. Технология катализаторов. 2-е изд. — Л.: Химия, 1979.

К главам VII—VIII

Агладзе Р. И., Гофман Н. Т., Кудрявцев Н. Т. и др. Прикладная электрохимия. 2-е изд. — М.: Химия, 1975.

Альтшулер В. С. Новые процессы газификации твердого топлива. — М.: Недра, 1976.

Гуревич И. Л. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа. 3-е изд. — М.: Химия, 1972.

Лейбович Р. Е., Обуховский Я. М., Сатановский С. Я. и др. Технология коксохимического производства. — М.: Металлургия, 1974.

Одум Ю. Основы экологии. — М.: Мир, 1975.

Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка промышленных сточных вод. — Л.: Химия, 1977.

Федосеев С. Д., Чернышев А. Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. — М.: Гостоптехиздат, 1960.

К главам IX — XI

Амелин А. Г. Технология серной кислоты. — М.: Химия, 1971.

Атрощенко В. И., Алексеев А. М., Засорин А. П. и др. Курс технологии связанного азота. — М.: Химия, 1969.

Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. — М.: Химия, 1970.

Позин М. Е. Технология минеральных солей. Ч. I и II. — Л.: Химия, 1974.

Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. — Л.: Химия, 1974.

К главам XII — XIII

Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. 2-е изд. — Л.: Химия, 1975.

Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. — М.: Химия, 1981.

Николаев А. Ф. Технология пластических масс. — Л.: Химия, 1977.

Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. 4-е изд. — М.: Химия, 1974.

Теддер Д., Нехватал А., Джубб А. Промышленная органическая химия: Пер. с англ. / Под ред. О. В. Корсунского. — М.: Мир, 1977.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ТЕХНОЛОГИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

**Иван Петрович Мухленов, Александр Ефремович Горштейн,
Евгения Семеновна Тумаркина, Вера Дмитриевна Тамбовцева**

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова
Редактор В. Н. Бораненкова
Младшие редакторы Т. С. Костян и С. М. Ерохина
Технический редактор З. В. Нуждина
Художественный редактор Т. М. Скворцова
Художник В. М. Боровков
Корректор С. К. Завьялова

ИБ № 3370

Изд. № Хим-680. Сдано в набор 07.06.82. Подп. в печать 23.11.82. Формат $60 \times 90^1/_{16}$. **Бум.** тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 21 усл. печ. л. Усл. кр.-отт. 21,19. Уч.-изд. л. 22,84. Тираж 30 000 экз. Зак. № 1230. Цена 90 коп.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР **по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.**

90 коп.




ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ